LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGES ET MODES DE VIBRATION

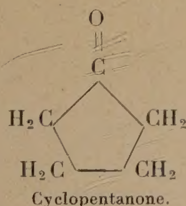
II. Cyclanones, naphtylcétones et benzocyclanones (1).

Par JEAN LECOMTE.

Laboratoire des Recherches physiques de la Sorbonne.

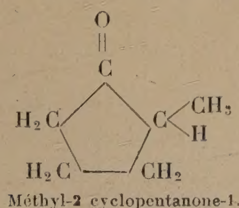
Sommaire. — Poursuivant le travail commencé avec les cétones aliphatiques, nous réunissons les spectres d'absorption, entre 525 et 1750 cm^{-1} environ, d'une vingtaine de cyclanones, naphtylcétones et benzocyclanones qui proviennent de déterminations personnelles. Nous étudions d'abord les maxima d'absorption propres à la fonction cétonique, ainsi que leur variation en position, lorsque l'on parcourt ces suites de composés. Nous mettons en évidence deux effets distincts dus, l'un au nombre des atomes de carbone des cycles et à leur configuration, et l'autre au degré de non-saturation de l'ensemble ou d'une partie des cycles considérés. Partant de la cyclopentanone, nous tentons ensuite d'identifier des bandes d'absorption avec des modes de vibration du noyau et de profiter des analogies entre les spectres pour étendre cette classification aux autres cyclanones. Les bandes des α et β naphtylcétones se comparent avec profit à celles des dérivés naphtaléniques α et β monosubstitués.

Nos mesures personnelles sur les spectres d'absorption des cyclanones, benzocyclanones et naphtylcétones représentent, à notre connaissance, les seules qui aient été exécutées jusqu'à présent dans la région spectrale 700-1300 cm^{-1} : cyclopentanone [2],



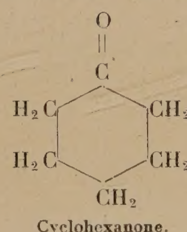
Cyclopentanone.

cyclopentanones α substituées (méthyle,



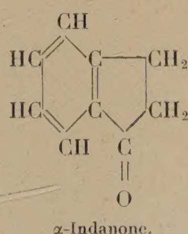
Méthyl-2 cyclopentanone-1.

éthyle, propyle) [3], cyclohexanone [1] et [2],

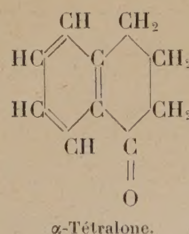


Cyclohexanone.

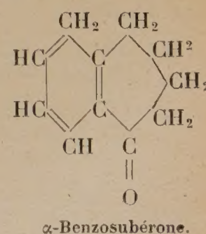
indanone, tétralone et benzosubérone [2], α et β-méthylnaphtylcétone [9].



α-Indanone.



α-Tétralone.

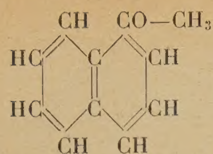


α-Benzosubérone.

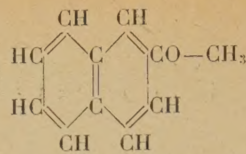
Ces déterminations ont été étendues de 700 à 525 et de 1300 à 1800 cm^{-1} à l'aide de deux autres spectromètres enregistreurs (l'un à prisme de sylvine et l'autre à prisme de fluorine).

(1) Pour la Ire Partie : *Cétones aliphatiques*, voir *Journal de Physique*, 1945, **6**, 127-133.

D'autre part, en collaboration avec Mlle Cauquil [8],

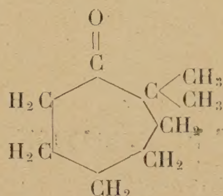


α-Méthylnaphtylcétone.



β-Méthylnaphtylcétone.

nous avons obtenu, dans le même intervalle spectral 525-1800 cm^{-1} environ, les spectres d'absorption de la cycloheptanone, de la cyclooctanone et de quatre de leurs dérivés.



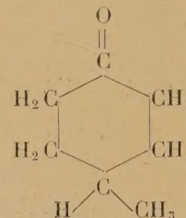
Diméthyl-2.2 cycloheptanone-1.

A notre connaissance, les α et β tétralones (*cis* et *trans*) n'avaient pas encore fait l'objet de déterminations dans notre région spectrale. Rappelons que tous ces composés se laissent facilement étudier sous des épaisseurs de quelques centièmes de millimètre.

Nous avons pensé qu'il pouvait être intéressant de réunir sous forme de tableaux (*fig.* 1 à 3) l'ensemble des résultats sur les cyclanones, les benzocyclanones, les méthylnaphtylcétones et les décalones. Une inspection même rapide montre immédiatement :

1° Que les spectres se compliquent à mesure que le nombre des atomes de carbone du cycle augmente, ainsi qu'on pouvait le prévoir;

2° que les ortho-, méta- et paraméthylcyclohexanones



p-Méthylcyclohexanone (ou méthyl-4 cyclohexanone-1).

Fig. 1. — Position et intensité des bandes d'absorption et des raies Raman de cyclanones.

se laissent distinguer principalement en considérant la région comprise entre 700 et 525 cm^{-1}. En particulier, les isomères ortho et méta donnent respectivement des bandes d'intensité moyenne à 575 et 660 d'une part et à 638 et 660 (?) cm^{-1} d'autre part, qui manquent avec l'isomère para;

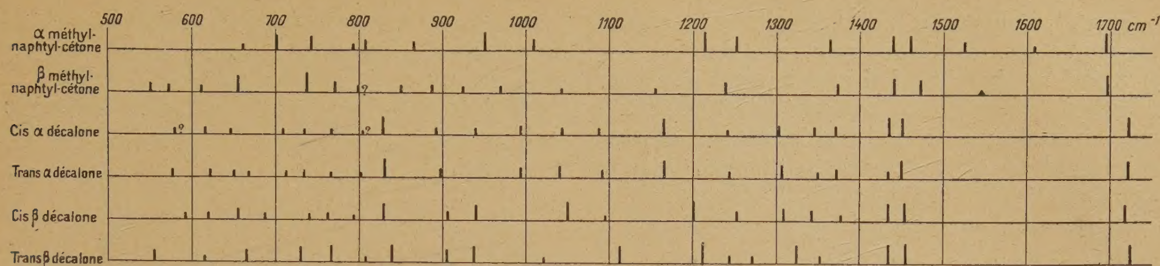


Fig. 2. — Positions et intensités des bandes d'absorption de cétones napthaléniques.

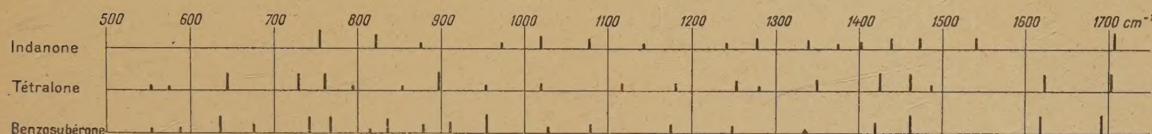
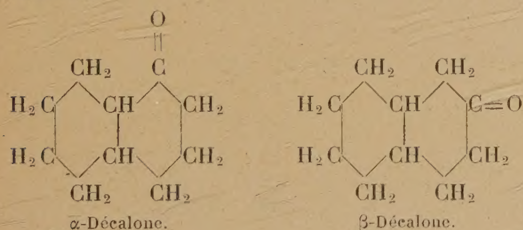


Fig. 3. — Positions et intensités des bandes d'absorption de benzocyclanones.

3° Que les α et β méthylnaphtylcétones, comme d'ailleurs tous les isomères substitués du naphtalène en α et β, possèdent des spectres bien distincts dans la totalité de notre région spectrale;

4° que les maxima d'absorption des deux α-décalones *cis* et *trans* présentent sensiblement les mêmes positions et les mêmes intensités, alors que ceux des deux β-décalones, *cis* et *trans*, apparaissent mieux différenciés.



Nous essaierons, dans les deux paragraphes suivants, de montrer :

a. Comment la fonction cétonique se manifeste dans nos spectres, avec la variation du nombre d'atomes dans le cycle, ainsi qu'avec la saturation ou la non-saturation de tout ou partie de la molécule.

b. Comment se présentent les maxima propres au noyau et comment on peut les rattacher soit entre eux, lorsqu'il s'agit de cycles présentant un nombre croissant d'atomes de carbone, soit à des composés autres que des cétones, présentant le même squelette carboné.

Dans cette étude, nous aurons à faire usage des spectres de diffusion, déterminés par différents auteurs, dont les références sont les suivantes :

Cyclobutanone [5], cyclopentanone [4] avec l'étude des modes de vibration [5], [6], cyclohexanone [6], cycloheptanone [6], cycloheptanone et dérivés [7], cyclooctanone [6], cyclooctanone et dérivés [7], indanones α et β [6], tétralones α et β [6], benzosubérone α [6], décalones α et β, *cis* et *trans* [6].

Bandes d'absorption propres à la fonction cétonique. — Si nous supposons que l'on peut provisoirement faire abstraction du reste de la molécule et ne considérer que les modes de vibration propres du groupement C=O, ceux-ci sont au

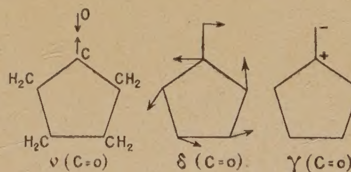


Fig. 4. — Modes de vibration propres du groupement C=O (cas de la cyclopentanone).

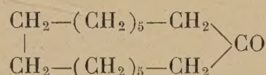
nombre de trois : une vibration de valence ν(C=O), une vibration de déformation δ(C=O) correspondant à un cisaillement de la liaison CO, et une vibration gauche γ(C=O) (*fig.* 4). Autant que l'analogie puisse se maintenir, elles correspondent respectivement aux modes de vibration ω_2, ω_5 et ω_6 de l'acétone (*voir* Ire Partie, *Cétones aliphatiques*).

Reitz adopte, pour la cyclopentanone, la valeur

de 467 cm⁻¹ relativement à la vibration de déformation δ(CO). Aussi est-il vraisemblable que, pour les autres cyclanones, les bandes d'absorption restent en dehors de notre portée en dessous de 500 cm⁻¹. Il ne paraît pas impossible de considérer, comme provenant des mouvements gauches γ(CO), certaines bandes d'absorption (et diverses raies Raman) qui se placent entre 550 et 580 cm⁻¹ environ. Mais des confirmations semblent encore nécessaires, alors que, depuis longtemps, aucun doute ne subsiste sur la vibration de valence, dont il va être question maintenant.

Vibration de valence ν(C=O). — Elle donne à la fois une bande infrarouge intense et une raie Raman forte et polarisée. Pour la plupart de nos composés, les spectres de diffusion avaient été mesurés antérieurement en dehors de nous [4], [5] et [6]. Dans l'ensemble, notre étude conduira à quelques résultats nouveaux, mais aussi à une confirmation de conclusions précédemment déduites de l'étude des spectres Raman.

1° *Pour les cyclanones,* le nombre d'onde diminue progressivement en passant de la cyclopentanone à la cyclooctanone. A partir de ce point, il semble constant comme l'indique le spectre de l'exaltone (cyclopentadécanone).



Cyclopentanone........	1742	cm⁻¹
Cyclohexanone.........	1718	»
Cycloheptanone........	1709	»
Cyclooctanone.........	1709	»
Cyclopentadécanone....	1708	»

Pour des cycles à six atomes de carbone, on trouve sensiblement la même valeur que s'il s'agissait de chaînes linéaires, 1715 cm⁻¹. L'explication donnée par Kohlrausch consiste à considérer l'existence de tensions dans le cycle, qui vont en diminuant avec l'augmentation du nombre des atomes de carbone [5].

Relativement aux décalones stéréoisomères *cis* et *trans*, α et β, nous avons mesuré des valeurs comprises entre 1710 et 1720 cm⁻¹, c'est-à-dire peu différentes de celles qui se présentent avec les cétones aliphatiques. Nous ne retrouverons pas exactement les mêmes nombres que Mlle Biquard.

2° Pour les *benzocyclanones,* ainsi que l'a très bien remarqué Mlle Biquard [6], il faut considérer deux phénomènes distincts :

1° La position du groupement cétonique en α ou β par rapport au noyau aromatique non saturé. Dans le premier cas, on observe un abaissement très sensible de la fréquence relativement au deuxième; c'est exactement le même phénomène que nous trouverons dans la IIIe Partie (cétones aromatiques) en passant de l'acétophénone à la benzylméthylcétone. Il semble donc bien que, comme l'indiquent certains auteurs, Kohlrausch en particulier, ce soit la conjugaison de la double liaison C=O avec les « doubles liaisons » du noyau benzénique qui soit responsable de cet effet, car il disparaît avec la saturation de la molécule.

Voici les nombres que nous avons trouvés :

α-Indanone.............	1709
α-Tétralone.............	1703
α-Benzosubérone.........	1690

D'une manière analogue, les fréquences des α et β méthylnaphtylcétones se situent aux environs de 1695 cm⁻¹, c'est-à-dire notablement plus bas que celles des α et β tétralones, qui varient entre 1703 et 1719 cm⁻¹. Par conséquent, exactement comme pour le noyau benzénique, la saturation des « doubles liaisons » du noyau naphtalénique a pour effet une élévation notable de fréquence pour la bande d'absorption caractéristique de la liaison C=O;

2° Le nombre des atomes du cycle considéré. Comme précédemment, le nombre d'onde de la raie Raman C=O diminue avec l'extension du cycle (indanone, tétralone, benzosubérone). Nous n'avons eu à notre disposition que des termes où CO se trouve en α par rapport au noyau aromatique et qui, suivant les déterminations de Mlle Biquard avec les spectres de diffusion, possèdent des fréquences intérieures aux isomères β, conformément aux conclusions précédentes. Pour ces derniers, on retrouverait, avec des cycles en C_6 la même fréquence que s'il s'agissait d'une chaîne ouverte (tétralone β et benzyléthylcétone).

Bandes d'absorption propres au noyau. — Comme il s'agit ici de composés possédant un nombre élevé de particules vibrantes, il leur correspond un grand nombre de vibrations. Aussi sommes-nous obligés de faire abstraction des vibrations propres aux atomes d'hydrogène, en les considérant comme faisant partie des masses des atomes de carbone auxquels ils se trouvent reliés. Malgré cette simplification, le problème, qui consiste à identifier chaque bande d'absorption avec un mode de vibration, reste encore singulièrement ardu et pratiquement insoluble dans la plupart des cas.

a. Cyclanones. — Nous avions déjà fait remarquer, dans une précédente publication, qu'en passant de la cyclopentanone à la cyclohexanone, on retrouvait, entre 1200 et 700 cm⁻¹ sensiblement les mêmes bandes d'absorption, mais à des fréquences inférieures. Tout se passerait exactement comme si le spectre se trouvait étendu à un domaine spectral plus grand, en passant du cycle en C_5 au cycle en C_6, ce résultat apparaît nettement sur la figure 5. Nous sommes partis de cette remarque, et nous avons

cherché à l'étendre aux cycles à 7 et 8 atomes de carbone. L'identification des maxima qui se correspondent est facilitée par l'aspect du spectre de la cyclohexanone, qui se retrouve dans celui des termes suivants : une bande forte (746 cm^{-1}), deux bandes fortes relativement rapprochées (863 et 903 cm^{-1}),

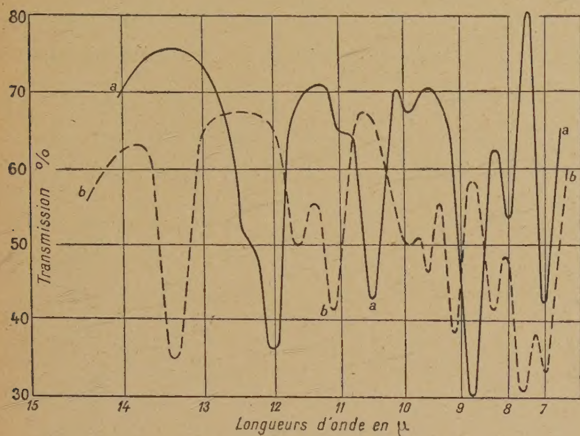


Fig. 5. — Transmission de la cyclopentanone et de la cyclohexanone (courbes *a* et *b*) sous 0,01 mm.

deux bandes faibles assez rapprochées (1007 et 1046 cm^{-1}) qui deviennent plus intenses dans les cycloheptanone et cyclooctanone, une bande forte (1109 cm^{-1}). Comme on pouvait le prévoir, à mesure que le nombre des atomes du cycle ou les substitutions augmentent, il s'introduit de nouveaux modes de vibration, qui se traduisent par des maxima n'ayant pas leur correspondance dans les homologues inférieurs. Ainsi, on trouve, à partir de la cyclohexanone, une suite de bandes infrarouges dont l'origine est le nombre d'onde 863, observé avec ce composé. La bande a 841 cm^{-1} de la cycloheptanone ne correspond à rien dans les cétones précédentes, et la suite qu'elle commence se divise elle-même en deux à partir de l'éthyl-2 cycloheptanone. Le même phénomène se reproduit pour la diéthyl-2.2 cycloheptanone avec la bande de 939 cm^{-1}, qui devient double (908 et 941 cm^{-1}) à partir de la cyclooctanone.

Dans l'ensemble, la substitution d'une chaîne carbonée courte (méthyle ou éthyle) ne change pas beaucoup l'aspect du spectre de la cyclanone. On observe seulement parfois un déplacement plus ou moins prononcé des bandes vers de plus faibles fréquences, mais c'est bien le noyau cyclanique qui exerce une influence prépondérante. Nous avions déjà remarqué ce résultat avec les α.méthyl- et éthyl-cyclopentanones [3]. Nous aboutissons aux mêmes conclusions pour les cyclohexanones, cycloheptanones, cyclooctanones, en considérant les spectres des méthylcyclohexanones (*ortho, méta, para*), de la diméthyl-2.2 cycloheptanone-1, de l'éthyl-2 cycloheptanone-1, de la diéthyl-2.2 cycloheptanone-1, de la méthyl-2 cyclooctanone-1. Mais, bien entendu, la chaîne substituée possède des maxima d'absorption propres, qui viennent s'ajouter à ceux du noyau, bien qu'il soit plus ou moins difficile de les mettre en évidence. L'exemple le plus intéressant se présente avec les méthylcyclohexanones et la cyclohexanone où l'on relève les concordances suivantes :

Cyclohexanone		746	868	904	–	–	1112 cm^{-1}
Méthyl-cyclo-hexanone	*o*-	713	809	866	963	1063	1117
	m-	741	813	866	951	1049	–
	p-	741	799	897	951	1062	1123

Les nombres des quatrième et cinquième colonnes ne correspondent à rien pour la cyclohexanone : il semble naturel, jusqu'à plus ample informé, d'admettre que, pour l'une d'entre elles, il s'agit de vibrations propres à CH_3. D'après ce que nous avons vu précédemment à propos de l'acétone, la première de celles-ci aux environs de 950-960 cm^{-1} représente vraisemblablement une vibration gauche caractéristique de composés renfermant une « double liaison » et la deuxième la vibration du type δ_{45} qui se trouve dans tous les composés CH_3—X (*voir* Ire Partie, *Cétones aliphatiques*).

Pour les cyclanones non substituées, la symétrie de toutes les configurations moléculaires possibles se présente comme peu élevée. On peut trouver, au plus, un axe binaire compris dans un plan de symétrie (symétrie C_{2v}), si toutefois on admet que le noyau est plan et les atomes d'hydrogène répartis symétriquement à ce plan. Dans ce cas, toutes les vibrations planes et presque toutes les vibrations gauches (sauf celles de la classe A_2) sont actives à la fois dans l'absorption et dans la diffusion. Si la molécule possède seulement un plan comme élément de symétrie (cas d'un noyau gauche), il doit exister une concordance complète entre les bandes d'absorption et les raies Raman (symétrie C_s). Passant aux cyclanones substituées, cette dernière conclusion se montre valable, soit qu'elles possèdent un noyau plan, qui sert également d'élément de symétrie à la chaîne substituée, soit que le noyau gauche n'admette même plus cette faible symétrie. *A priori*, il semblerait donc inutile de mesurer à la fois les spectres d'absorption et de diffusion. Mais, comme nous l'avons fait remarquer déjà par ailleurs [8] pour les cycloheptanones et cyclooctanones, nous rencontrons ici, une fois de plus, le résultat que même si elles ne sont pas interdites dans l'un ou l'autre cas, toutes les vibrations peuvent ne pas se manifester soit dans les spectres infrarouges, soit dans les spectres de diffusion. Chacun de ces phénomènes est, comme on le sait, régi par des règles différentes qui fixent les intensités des bandes ou des raies. Aussi demeure-t-il avantageux d'étudier simultanément l'absorption et l'effet Raman, et il est parti-

culièrement important d'opérer ainsi pour tous les dérivés aromatiques ou cyclaniques, plus que pour les composés aliphatiques.

L'identification des bandes d'absorption avec des modes de vibration déterminés pose des problèmes très difficiles. Ils ont été abordés par Reitz [4] et esquissés par nous-même [3] pour le cyclopentanone. Pour les autres cyclanones, nous n'avons pas trouvé d'indications dans la littérature.

Si l'on considère les atomes d'hydrogène formant une masse unique avec l'atome de carbone auquel ils sont reliés, le noyau pentagonal à cinq vibrateurs

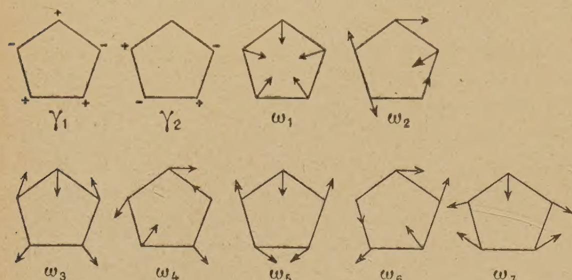


Fig. 6. — Modes de vibration du noyau cyclopentanique (suivant Reitz).

possède neuf modes de vibration (*fig.* 6). Avec la cyclopentanone, ils sont tous distincts et actifs à la fois dans l'absorption et la diffusion (nous faisons abstraction des vibrations C=O examinées). Voici les identifications données par Reitz :

	Raman.	Polarisation.	I. R.
ω_7	706	0,13	704 (f)
ω_6	888	0,09	—
ω_1	956	D	951 (F)
ω_3	1022	0,74	—
ω_5	1149	0,81	1138 (F)
ω_2	1195	0,82	—
ω_4	1267	D	1248* (aF)

* Moyenne de deux bandes.

Pour ω_5 on devrait trouver une raie dépolarisée, alors que les mesures indiquent une raie presque dépolarisée. D'autre part, dans un autre travail sur le thiophène, le pyrrole et le furane, nous montrons qu'il y aurait peut-être lieu d'intervertir les attributions de (ω_5, ω_7) et de (ω_4, ω_6).

En ce qui regarde la molécule complète de la cyclopentanone, Reitz se borne à des indications sommaires. Les 36 vibrations du modèle à 14 masses vibrantes se décomposent en 25 vibrations planes et 11 vibrations gauches. (Nous supposons provisoirement que le noyau est plan, ce qui permet d'obtenir une classification. Celle-ci ne posséderait plus le même sens rigoureux, si le noyau est gauche, mais elle demeure intéressante pour fixer, en gros, les mouvements des particules.)

Des 25 vibrations planes dont 7 appartenant au noyau et 2 provenant de C=O ont déjà été examinées; il reste 16 vibrations planes se divisant en 8 vibrations de valence $\nu(CH_2)$ et 8 vibrations de déformation $\delta(CH_2)$, dont les dernières seules tombent dans notre domaine spectral.

Des 11 vibrations gauches, dont 2 provenant du noyau et 1 de C=O, dont il a été déjà question, il reste 8 vibrations gauches $\gamma(CH_2)$, qui se placent dans notre zone spectrale.

Le spectre Raman de la cyclopentanone offre deux particularités qui sont restées jusqu'à présent sans interprétation : la présence de deux raies *polarisées* à 578 et 807 cm^{-1}, qui correspondent à deux bandes infrarouges moyennes ou faibles à 584 et 804 cm^{-1}, et l'existence de deux raies dépolarisées à 1407 et 1453, dont la première se retrouve certainement dans la forte bande infrarouge à 1415 cm^{-1}. Pour la deuxième, la différence avec le nombre d'onde observé par absorption 1467 cm^{-1} semble supérieure aux erreurs expérimentales.

Nous avons précédemment attribué la bande infrarouge 584 (578 Ra) à un mouvement γ(CO). Pour le maximum à 804 (807 Ra), l'explication la plus normale consiste à la regarder comme produite par une oscillation gauche $\gamma(CH_2)$. Au cours de différentes publications, nous avons déjà rencontré, dans cette région, avec des composés renfermant une « double liaison » des bandes attribuables à un mouvement analogue. S'il s'agissait d'une vibration de déformation plane $\delta(CH_2)$, nous devrions aboutir à un nombre d'onde plus élevé.

Étant polarisées, les raies Raman 578 et 807 cm^{-1} doivent correspondre à un mouvement vibratoire dans lequel la symétrie de la molécule ne se trouve pas modifiée. Si toute la molécule était plane avec les atomes d'hydrogène répartis symétriquement par rapport à ce plan, un mouvement gauche γ(CO) ou $\gamma(CH_2)$ conduirait à des raies Raman dépolarisées. Par contre, si le noyau de la cyclopentanone est plan ([2]), mais avec l'atome d'oxygène de la liaison C=O en dehors du plan des cinq groupements CH_2, les vibrations précédentes conduiront à des raies polarisées, car elles restent symétriques par rapport au plan P passant par C=O, seul élément de symétrie (*fig.* 7). On aurait pu penser seulement que la dépolarisation au lieu de 0,47 pour 578 cm^{-1} et 0,21 pour 807 cm^{-1} se serait présentée comme plus élevée.

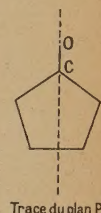


Fig. 7.

En ce qui concerne maintenant la vibration de déformation du groupement CH_2, s'il n'y avait qu'un seul groupement, on devrait trouver une raie

([2]) En raison de l'angle de valence du carbone, voisin de 110°, il serait difficile de concevoir un noyau pentagonal gauche.

Raman polarisée, mais s'il s'agit de plusieurs groupements, comme ceux-ci peuvent vibrer en phase ou en opposition de phase, c'est-à-dire symétriquement ou antisymétriquement par rapport au plan de symétrie P précédemment défini, on s'attend à trouver des raies Raman les unes polarisées les autres dépolarisées. Il est assez curieux que seulement ces dernières apparaissent sous la forme des deux raies à 1407 et 1453 cm^{-1}.

Quand on passe de la cyclopentanone aux autres cyclanones, ainsi que nous l'avons déjà indiqué, on trouve des molécules de symétries peu différentes. Il semble donc permis de rapporter à des modes de vibration analogues les bandes infrarouges et les raies Raman qui restent sensiblement dans la même région spectrale, quand on passe d'une cyclanone à une autre. C'est ainsi que peuvent se justifier les suites établies par des traits dans la figure 1. Leur nombre augmente naturellement avec celui des atomes du cycle, mais nous ne pouvons pas préciser le mouvement des particules vibrantes, qui dépend essentiellement des forces mises en jeu et que nous ne connaissons pas.

Pour justifier ces vues, nous partirons de la cyclobutanone, dont d'autres auteurs ont donné avant nous les modes de vibration du noyau (en faisant abstraction des vibrations C=O). En passant à la cyclopentanone, il existe, en plus, une vibration du type γ et deux vibrations dérivées respectivement des modes ω_2 et ω_3 de la cyclobutanone. On pourra prévoir, dans notre région, pour la cétone cyclanique en C_5, deux suites de bandes de plus que pour celle en C_4, le mode γ sortant de notre domaine. Le même raisonnement se répétera en passant de la cyclopentanone à la cyclohexanone, et, d'une manière générale, d'une cyclanone à son homologue supérieur.

Deux nouvelles suites, comme on le prévoyait, s'observent, en effet, en comparant les résultats de la cyclobutanone (spectre Raman) et ceux de la cyclopentanone. Entre celle-ci et la cyclohexanone, on trouve seulement une nouvelle suite certaine partant de 863 cm^{-1} (elle se place vers 810 cm^{-1} pour les méthylcyclohexanones). On observe aussi une nouvelle suite à partir de la bande 841 cm^{-1} de la cycloheptanone et la division de la suite vers 939 cm^{-1} en deux autres à partir de la cyclooctanone.

Un cas important se présente avec l'exaltone, où il existe un cycle de 15 atomes de carbone. Dans le cas des carbures aliphatiques, le spectre d'absorption se simplifie, à mesure que croît le nombre des atomes de carbone de la chaîne. La multiplication des modes de vibration a pour effet de rendre impossible leur séparation les uns des autres, si bien que, pratiquement, dans l'intervalle 7-15 μ, on n'observe plus que deux régions de forte absorption vers 14 μ et vers 7 μ. L'extension du cycle, avec l'exaltone, conduit à des résultats un peu différents, car, dans la même région, il existe encore une demi-douzaine de maxima bien marqués. Une autre remarque se montre intéressante. Les déplacements que nous avons suivis, depuis la cyclobutanone et la cyclopentanone, deviennent de plus en plus petits et l'on peut admettre, qu'avec l'augmentation du nombre des atomes de carbone du cycle, chaque vibration tend ainsi vers une fréquence limite. L'exemple le plus simple se trouve dans le maximum d'absorption vers 823 cm^{-1} pour la cyclopentanone, qui émigre progressivement jusque vers 709 cm^{-1} pour l'exaltone.

b. Benzocyclanones. — L'indanone, la tétralone, la benzosubérone correspondent à des symétries moléculaires faibles. Il peut exister, au plus, un plan de symétrie, si l'on suppose le noyau plan. Nous avons recherché si l'on pouvait admettre, comme dans le passage d'une cyclanone à ses homologues, le parallélisme des spectres de ces composés. En réalité, les analogies, qui existent, en effet, entre les spectres, ne peuvent pas être poussées très loin, ce qui n'a rien de surprenant, car l'adjonction à un noyau benzénique d'un cycle possédant un nombre variable d'atomes de carbone, crée une forme moléculaire nouvelle présentant des propriétés différentes.

Dans d'autres recherches, nous avions examiné des composés présentant un noyau benzénique associé à un noyau pentagonal (indène ou hydrindène, coumarone, thionaphtène), mais les rapprochements avec le spectre de l'indanone se montrent trop lointains, pour que l'on puisse en tirer quelque conclusion. Il en est de même entre la tétralone et la tétraline, étudiée antérieurement par nous.

Il faut donc attendre avant de pouvoir donner une interprétation des spectres des benzocyclanones, les tentatives n'ayant abouti à aucun résultat satisfaisant.

c. Décalones. — Les conclusions s'avèrent comme aussi décevantes, lorsque l'on compare les spectres des décalones α et β *cis* et *trans*, à ceux des décalines *cis* et *trans*. Le nombre des bandes se présente comme considérable, ce qui n'a rien d'étonnant étant donné la grande quantité de particules vibrantes. La symétrie faible des molécules permet d'attendre une concordance entre l'absorption et la diffusion [10], et elle semble se réaliser pour la *trans*-β décalone, seul composé pour lequel elles sont connues toutes deux.

d. α- et β-méthylnaphtylcétones. — Suivant une méthode classique, qui nous a donné si souvent de bons résultats, nous avions comparé, dans une publication antérieure [9], les spectres de ces composés à ceux des dérivés $C_{10}H_7X$. X représentant un substituant NH_2, OH, CH_3, CN, Cl, Br, I (en

position α ou β). On voit immédiatement ainsi que les maxima d'absorption de ces cétones se placent d'une manière remarquable dans cet ensemble de composés. Le « poids spectroscopique équivalent » du radical $CO—CH_3$ se détermine ici avec une approximation beaucoup moins grande que pour les cétones aliphatiques, parce que la variation du substituant X exerce, sur la position des maxima, une influence bien moins forte que dans le cas des composés aliphatiques ou même aromatiques. On peut néanmoins indiquer que la cétone naphtalénique se situe près du carbure correspondant. Voici comment se présente la classification des suites de bandes :

α substitués (cm^{-1})...........	523-539	565-572	629-627	647-659	677-665	700 ?	638-702
α-Méthylnaphtylcétone.......	*	*	*	*	664	–	703 (F)
β substitués (cm^{-1})..........	–	568-620	618-620	641-649	664-670	711-712	734-742
β-Méthylnaphtylcétone.......	–	573 (f)	611 (f)	–	655 (F)	718 (f)	744 (F)
α substitués (cm^{-1})..........	727-750	754-774	792-800	849-850	890-945	976-945	1085-1060
α-Méthylnaphtylcétone.......	744 (F)	–	790, 806 (aF)	864 (m)	950 (F)	–	1008 (m)
β substitués (cm^{-1})...........	766-768	800-820	837-853	862-870	930-950	996-1012	1050-1083
β-Méthylnaphtylcétone.......	–	818 (F)	859 (F)	895 ?	958 (F)	1012 (f)	1042 (f)

α substitués (cm^{-1})..........	1138-1119	1160-1180 ?	1200-1232	–	–
α-Méthylnaphtylcétone.......	–	–	1214 (F)	1276 (m)	1366 (af)

α substitués (cm^{-1})..........	–	–	–	–
α-Méthylnaphtylcétone.......	1395 (f)	1440 (F)	1461 (F)	1524 (af)

β substitués (cm^{-1})..........	1114-1141	1156-1168 ?	1192-1219	–	–
β-Méthylnaphtylcétone.......	1147 (f)	–	1197 (F)	1267 (m)	1373 (m)

β substitués (cm^{-1})..........	–	–	–	–
β-Méthylnaphtylcétone.......	1398 (f)	1441 (F)	1472 (F)	1545 (fl)

* Région non explorée.

Lorsque l'on compare ces naphtylcétones aux autres cétones déjà envisagées ici, on constate que le spectre se complique singulièrement dans les basses fréquences, par suite de la présence du noyau naphtalénique et que, dans tout l'intervalle que nous avons étudié, celui-ci exerce une influence si forte, que les vibrations propres de la fonction cétonique ont pratiquement disparu, sauf la bande C=O qui se trouve vers 1695 cm^{-1}. Alors que, pour les cétones aromatiques, il existe une action très importante du noyau sur le spectre, ici elle est devenue presque exclusive, ce qui, du reste, n'a rien d'étonnant si l'on considère le bloc important formé par le noyau naphtalénique.

Manuscrit reçu le 5 juillet 1945.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] J. LECOMTE, *Thèse*. Paris, 1924; *C. R. Acad. Sc.*, 1924, **183**, p. 27-29.
[2] J. LECOMTE, *Traité de Chimie organique*, V. Grignard et P. Baud, 1936, **2**, p. 143-293, Paris, Masson.
[3] J. LECOMTE et G. CHIURDOGLU, *Bulletin Soc. Chim., Belgique*, 1938, **47**, p. 429-447.
[4] A. W. REITZ, *Zeits. phys. Chem. B.*, 1936, **35**, p. 363-381; 1936, **33**, 179-195; 1937, **38**, p. 381-392.
[5] K. W. P. KOHLRAUSCH et R. SKRABAL, *Zeits. Elektrochem.*, 1937, **43**, p. 282-285.
[6] Mlle D. BIQUARD, *Bulletin Soc. Chim. France*, 1940, **7**, p. 895-904; 1941, **8**, p. 55-68 et 725-738.
[7] M. GODCHOT et Mlle G. CAUQUIL, *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **208**, p. 1065-1067.
[8] Mlle G. CAUQUIL et J. LECOMTE, *C. R. Acad. Sc.*, 1945 (sous presse).
[9] J. LECOMTE, *Journ. de Physique*, 1939, **40**, p. 423-427.
[10] B. D. SAKSENA, *Proc. Indian Acad. Sc.*, A, 1938, **8**, p. 73-100.

REPRÉSENTATION DE LA CONVERGENCE DE TRAJECTOIRES QUELCONQUES SOUS L'INFLUENCE D'UNE DÉFORMATION

Par Paul RENAUD.

Maître de Recherches.

Sommaire. — Une correspondance ponctuelle C est établie entre deux surfaces S_1 et S_2, par un faisceau de trajectoires qui les coupent. Autour d'une trajectoire T donnée, la correspondance C est en général tangente à une transformation linéaire C_T. Une déformation D donnée des trajectoires, modifie les correspondances C et C_T. Un vecteur déformation est ainsi défini sur la surface S_2. Il se présente, avec des équations identiques à celles de la transformation linéaire. Si la déformation D dispose d'un nombre de paramètres suffisant, on peut l'utiliser pour annuler la transformation C_T et faire converger sur S_2 l'ensemble des trajectoires voisines de T.

Un exemple d'utilisation de cette méthode, a la correction d'une vision défectueuse, dans le cas très complexe d'un kératocône, est exposé. On suggère l'emploi de cette méthode, d'application très simple, pour d'autres calculs d'optique visuelle, d'optique électronique et pour l'étude des trajectoires chimiques.

Considérons un faisceau de trajectoires quelconque T, T', T'', etc., qui établit entre deux surfaces S_1 et S_2, non tangentes à T, une correspondance ponctuelle. Il existe, entre les coordonnées curvilignes (x_1, y_1) d'un point P_1 de S_1 et celles x_2, y_2 du point P_2 correspondant de S_2, des relations de la forme

$$x_2 = f(x_1, y_1), \qquad y_2 = g(x_1, y_1).$$

C'est le cas par exemple, d'un faisceau lumineux, arrivant parallèlement à une direction constante

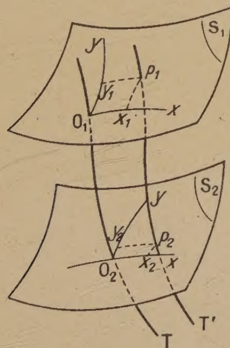


Fig. 1.

de l'œil. Il établit, entre la cornée et la rétine, à l'approximation de l'optique géométrique, et pour une accomodation constante, une correspondance ponctuelle. C'est le cas, également, des trajectoires électroniques, ou bien des trajectoires chimiques, tracées par Barbaudy pour les distillations, ou par Schreinemackers pour les restes, et dont les diverses modalités de convergence discernent les corps purs des azéotropes.

Pour simplifier, considérons d'abord le voisinage V (T), d'une trajectoire centrale T. Ce voisinage est constitué par toutes les trajectoires différentes de T, mais voisines d'elle, et dont l'ensemble forme un pinceau. Nous prendrons, comme origine des coordonnées sur S_1 et S_2 l'impact de T soient O_1 sur S_1, O_2 sur S_2 et comme axes des coordonnées x_1y_1 et x_2y_2 des arcs de trajectoires orthogonales, tracées sur les surfaces S_1 et S_2.

Si l'on développe en série les fonctions f et g, il vient, avec ce choix d'origines

$$x_2 = ax_1 + by_1 + \varphi(x_1, y_1),$$
$$y_2 = a'x_1 + b'y_1 + \varphi'(x_1, y_1),$$

car x_2 et y_2 sont nuls, quand x_1 et y_1 le sont ensemble. φ et φ' étant des polynomes du second degré ou plus. On pourra donc toujours choisir x_1 et y_1 assez petits pour que, à l'approximation de l'expérience, φ et φ' soient négligeables, sauf quand $a = b = a' = b' = 0$. Quels que soient alors x_1 et y_1, s'ils sont petits, x_2 et y_2 restent du second ordre et varient beaucoup moins. C'est la condition de convergence du pinceau V (T) au point O_2.

Considérons une courbe, située sur S_1, passant par O_1 et possédant en ce point une tangente. Soit $y_1 = t_1x_1$ cette tangente. On aura, en général, sur S_2

$$x_2 = x_1[a + bt_1 + x_1\varphi_1(t_1, x_1)],$$
$$y_2 = x_1[a' + b't_1 + x_1\varphi'_1(t_1, x_1)].$$

Lorsque x_1 est petit, devant $a + bt_1$ et $a' + b't_1$, le rapport de y_2 à x_2 est constant

$$t_2 = \frac{y_2}{x_2} = \frac{a' + b't_1}{a + bt_1}.$$

A chaque droite Δ_1, issue de O_1, correspond une droite Δ_2, issue de O_2. Cette deuxième varie lorsque t varie. Deux exceptions se présentent. Si $ab'-ba'$ est nul, le rapport est indépendant de t_1, Δ_2 est fixe quelle que soit Δ_1. Il y a focalisation sur S_2, du pinceau V (T). Si $a = b = a' = b' = o$, il y a convergence complète et indétermination pour le rapport considéré, il faut étudier alors les termes du deuxième ordre φ_1 et φ'_1.

En dehors de ces deux cas exceptionnels, dans le cas général, on pourra faire tourner les axes sur S_2 de manière que l'axe des ordonnées $x_2 = o$ soit tangent a la courbe définie par $x_1 = o$. Le coefficient b est alors annulé, par cette rotation des axes, car la condition $x_1 = o$ entraîne $x_2 = o$, au voisinage de O_2, quel que soit y_1.

Si on se limite au voisinage de T, la transformation est de la forme

$$x_2 = ax_1 + by_1, \qquad y_2 = a'x_1 + b'y_1.$$

C'est la transformation linéaire, tangente en O_1O_2 à la transformation (f, g). Elle dépend de quatre paramètres $aba'b'$, dont un correspond au choix des axes sur S_2. Si ce choix est déterminé, comme nous l'avons indiqué, elle ne dépend plus que de trois paramètres $aa'b'$.

Dans le cas général, $ab'-ba'$ n'est pas nul, aucune convergence, ni focalisation, ne se manifeste. La densité de la transformation, c'est-à-dire le rapport des surfaces qui se correspondent, est constante, en première approximation, puisqu'elle est égale au jacobien de la transformation linéaire $\begin{vmatrix} ab \\ a'b' \end{vmatrix}$. S'il s'agit de trajectoires lumineuses ou électroniques, une densité constante sur S_2 correspond à une intensité constante sur S_1, le rapport étant l'inverse de celui des surfaces. La correspondance P_1P_2 est alors biunivoque.

Quand le déterminant $ab'-ba'$ est nul, il y a focalisation. On a en effet

$$\frac{a}{a'} = \frac{b}{b'} = \frac{x_2}{y_2} = K.$$

Toutes les trajectoires V(T) s'appuient sur la droite $x_2 = Ky_2$, qui est la focale correspondante. Le rapport des surfaces homologues est nul, celui des intensités est infini. Le pinceau V(T) a une focale sur S_2, ce qui exige une seule relation entre a, b, a', b'.

Pour que la convergence du pinceau sur S_2 soit complète, il est nécessaire que tous les rayons passent par O_2 c'est-à-dire que $a = b = a' = b' = o$, ce qui exige en apparence quatre conditions. Si la rotation des axes annule b, il suffit de trois conditions $a = a' = b' = o$. Il y a alors convergence vraie du pinceau sur S_2.

La transformation linéaire

$$x_2 = ax_1 + by_1, \qquad y_2 = a'x_1 + b'y_1$$

transforme une homothétie par rapport à O_1, en une homothétie de même rapport et de centre O_2. Il suffit donc de connaître la courbe γ, qui correspond à un cercle de centre O_2, pour connaître la transformation complète. A un point P'_1 quelconque correspond par homothétie un point P_1 sur γ auquel correspond P_2 sur le cercle, qui à son tour fournit P'_2 par l'homothétie convenable. L'équation de γ est évidemment

$$\left.\begin{aligned} x_2^2 + y_2^2 &= R^2 \\ \text{ou } (a^2+a'^2)x_1^2 + (b^2+b'^2)y_1^2 + 2(ab+a'b')x_1y_1 &= R^2. \end{aligned}\right\} (1)$$

C'est une ellipse de centre O_1 qui dégénère quand il y a focalisation.

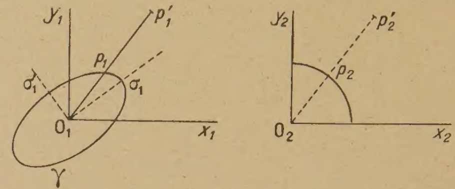


Fig. 2.

Une relation linéaire se transforme en relation linéaire, donc une droite en une droite. Des parallèles restent parallèles, par homothétie par exemple. Les tangentes aux courbes en P_1 et P_2 se correspondent. Les déplacements parallèles aux tangentes aux sommets σ_1 et σ'_1 de l'ellipse fournissent les déplacements à vitesse maxima et minima ce qui permet de repérer les axes correspondants.

Quelle que soit la direction choisie pour l'axe ox_1, on peut annuler b en faisant tourner (o, x_2, y_2). On peut, de plus, choisir o_1x_1 en coïncidence avec l'un des axes de l'ellipse, ce qui annule le terme en x_1y_1 dans l'équation (1). Il vient alors $ab + a'b' = o$, car les axes de coordonnées, supposés rectangulaires, sont les axes de symétrie de l'ellipse. Comme b est déjà nul, il vient $a'b' = o$. Si on choisit la solution $a' = o$ on obtient les équations réduites, pour la transformation linéaire considérée

$$x_2 = ax_1, \qquad y_2 = b'y_1 \qquad \text{avec} \quad t_2 = \frac{b'}{a}\, t_1.$$

Dans ce cas général, avec ce choix d'axes particulier, il y a simplement dilatation ou contraction des ordonnées et des abscisses. Un déplacement parallèle à $x_1 = o$ ou $y_1 = o$, donne un déplacement parallèle à $x_2 = o$ ou $y_2 = o$, tandis qu'un déplacement parallèle à une autre direction donne une direction t_2 différente de t_1 sauf lorsque $b' = a$. Dans ce cas particulier seul, la transformation se réduit à une similitude.

Si l'on pose : $t_1 = \operatorname{tg} \varphi_1$ et $t_2 = \operatorname{tg} \varphi_2$, l'écart des deux directions est défini par $\varphi_2 - \varphi_1$. Il est maximum pour $t_1 = \sqrt{\frac{a}{b'}}$, sa valeur est alors fournie par la

relation

$$\operatorname{tg}(\varphi_2 - \varphi_1) = \frac{b' - a}{2\sqrt{ab'}} = \sqrt{\frac{M_a^2}{M_g^2} - 1},$$

M_a et M_g étant les moyennes arithmétiques et géométriques de a et b'. Cet angle maximum s'annule quand $a = b'$ et que la transformation se ramène à une homothétie.

Supposons maintenant qu'une déformation D, légère, des conditions définissant les trajectoires T et V(T), modifie cette correspondance. Les fonctions f et g changeront, ainsi que le point O_2. Nous prendrons, comme axes de coordonnées, un repère mobile qui sera attaché au déplacement de O_2, venu en O'_2. La translation des coordonnées sera une fonction de la déformation D, imposée aux trajectoires T et V(T).

Cette représentation permet de diviser les difficultés en deux parties constituées, premièrement, par la variation de position de O_2 en O'_2, et, deuxièmement, par la variation de correspondance, autour de l'origine O'_2, due à la déformation du pinceau V(T), sous l'influence de la déformation D.

Dans l'étude de la convergence, c'est la deuxième partie seule qui présente un intérêt. L'avantage de cette méthode de calcul est de permettre de négliger la première partie.

L'introduction de la déformation D fournit entre les points O_1P_1 et leurs nouveaux correspondants $O'_2P'_2$ de coordonnées (O, O) et (x'_2, y'_2) une nouvelle transformation en g', f' dont la transformation linéaire, tangente en O'_2, a pour équations

$$x'_2 = a_1 x_1 + b_1 y_1, \qquad y'_2 = a'_1 x_1 + b'_1 y_1.$$

Si l'on porte sur une même figure les deux transformations obtenues avant et après la déformation D, en les rapportant aux mêmes axes, cette déformation D définit un vecteur $P_2P'_2$, représenté par les coordonnées

$$x'_2 - x_2 = (a_1 - a)\,x_1 + (b_1 - b)\,y_1 = \alpha x_1 + \beta y_1 = x_D,$$
$$y'_2 - y_2 = (a'_1 - a')\,x_1 + (b'_1 - b')\,y_1 = \alpha' x_1 + \beta' y_1 = y_D.$$

Ce vecteur (x_D, y_D) est une fonction de la position initiale x_1y_1 de la trajectoire. Les formules qui lient x_D et y_D à x_1, y_1 sont les mêmes, aux coefficients prêts que celles qui fournissent x_2y_2 ou $x'_2y'_2$, ce qui définit une troisième transformation linéaire à partir du plan x_1y_1.

On peut alors considérer les grandeurs x'_2 et y'_2 comme la somme de deux grandeurs dont l'une est donnée par la transformation primitive, l'autre par la déformation

$$x'_2 = x_2 + x_D = (a + \alpha)\,x_1 + (b + \beta)\,y_1,$$
$$y'_2 = y_2 + y_D = (a' + \alpha')\,x_1 + (b' + \beta')\,y_1.$$

Dans le cas où tous les coefficients $a + \alpha$, $b + \beta$, $a' + \alpha'$, $b' + \beta'$ sont nuls, la déformation est exactement opposée à la transformation linéaire tangente à f, g, en O_2. Les conditions de convergence sont alors satisfaites, toutes les trajectoires du pinceau V (T) convergent en O'_2, quelle que soit leur origine x_1y_1. En apparence, ceci exige quatre conditions, mais une rotation convenable des axes, sur S_2 et S'_2 fournit déjà $b = b_1 = \beta = 0$. Il suffit donc de réaliser trois conditions.

En optique médicale, la déformation D, fournie par des verres correcteurs minces sphéro-cylindriques dépend de trois paramètres. Deux définissent les deux courbures principales orthogonales, le troisième correspond à l'orientation du verre correcteur par rapport à l'œil. On peut donc choisir un verre correcteur, pour faire converger un pinceau V(T), quelconque, sur la rétine. Ce pinceau peut être choisi d'avance, autour d'un point O_1, déterminé de la cornée. Le choix de ce point O_1 détermine complètement le verre et réciproquement, le choix du verre, peut toujours satisfaire les conditions de convergence pour O_1.

Si par hasard, un même verre faisait converger deux faisceaux, passant par deux points de la cornée, qui soient distincts et éloignés O_1 et O'_1, les deux points correspondants O'_2 et $(O'_2)'$ ne seraient pas confondus, en général, aucun paramètre n'étant disponible pour les amener en coïncidence sur S_2, alors que cette condition imposerait deux relations.

C'est une grande supériorité, pour les verres de contact de fournir, au moins théoriquement, une fonction arbitraire, pour régler la convergence d'une cornée, au lieu des trois paramètres, que donnent les verres de lunette.

En optique électronique, le nombre des paramètres utilisables semble beaucoup plus grand et tout laisse à penser que l'on parviendra un jour à les utiliser au mieux. Peut-être cette méthode de calcul, créée pour résoudre une question d'optique géométrique, réputée inextricable, servira-t-elle à guider les calculs de l'optique électronique, avec plus d'élégance. C'est surtout en vue de ce genre d'applications, que je publie le présent travail, réalisé en vue de déterminer la correction optima de ma cornée à multiples courbures (Keratocône). Je présume, qu'il aura aussi des applications, dans l'étude détaillée, de la convergence de certaines trajectoires chimiques.

Dans le cas d'un œil à courbures variables, corrigé par des verres sphérocylindriques, on pourra faire converger sur la rétine, un pinceau pris autour d'un point O_1 quelconque de la cornée, mais la probabilité est faible, pour que la valeur de la déformation nécessaire D qui dépend de trois paramètres, se retrouve identique pour un autre point O'_1 non voisin de O_1. De plus, les points correspondant sur la rétine ne coïncideront pas, on aurait, au mieux, deux images. Il est donc nécessaire, pour que des rayons convergent, au moyen de verres correcteurs, qu'ils fournissent une transformation linéaire unique

de la forme

$$x_2 = ax_1 + by_1, \qquad y_2 = a'x_1 + b'y_1,$$

ce qui exige, en général, qu'ils soient connexes et proviennent d'une plage unique de la cornée. Le problème pratique de la correction revient alors à choisir judicieusement le point O_1 que l'on corrigera ensuite. On cherchera à déterminer sur la cornée la plage connexe la plus étendue qui fournit une transformation linéaire. Ainsi on groupera en un point de la rétine le maximum de lumière, que l'on peut pratiquement grouper.

Une remarque simple permet de donner un critérium de corrigibilité d'une plage. Nous avons vu qu'une transformation linéaire a un jacobien constant et que le rapport des intensités est constant. Si donc il n'y a ni focalisation, ni convergence, une plage corrigible se transformera en une plage d'intensité constante, ce qui est facile à repérer sur la rétine. Lorsqu'il y a focalisation, la focale se présente autour du point O_2 comme une droite dont l'équation est $x_2=Ky_2$. On peut donc, dans la recherche de la plage optima utiliser le théorème suivant :

Théorème. — *Toute plage corrigible au moyen de verres sphéro-cylindriques fournit sur la rétine une plage homogène ou une focale en ligne droite.*

Il suffit donc de déterminer les focales en ligne droite, ou les plages homogènes qui contiennent le plus de lumière, pour connaître la plus grande plage corrigible. Ce travail facile mais subjectif et qui exige une aide intelligente du patient, peut être rendu objectif et pratique par un praticien sans l'aide du patient. On observe en effet que les plages qui perturbent un faisceau par réfraction, à travers la cornée, le pertubent aussi par réflexion sur cette même cornée, si bien que les plages qui permettent la correction pour la réfraction, la permettent également pour la réflexion. Le praticien peut donc choisir la plage à corriger en observant l'œil du patient par réflexion.

Le choix du point O_1 étant ainsi fait, il suffira de déterminer les trois paramètres du verre correcteur, sphéro-cylindrique, pour que la transformation cornée-rétine, fournie par la plage ainsi choisie, devienne tangente et opposée à celle que donnera la déformation, fournie par le verre. De la sorte la plus grande quantité de lumière possible convergera en un point de la rétine. Le reste de la lumière, provenant du point lumineux considéré, ira former sur la rétine un halo. Il sera d'autant plus gênant, que la proportion de la lumière divergente sera plus grande et que les variations de lumière, du système observé, seront plus grandes et moins régulières. Les parasites, dûs aux parties très lumineuses, sont alors capables de masquer les images optima que donnent les parties peu éclairées.

Partie expérimentale. — Je suis doté d'un « Keratocône magnifique », qui est une grave aberration des surfaces cornéennes. Les calculs précédents m'ont permis de le corriger. Ce cas est heureusement très rare et ces calculs seraient peu utiles s'ils n'avaient pas d'autres applications pour d'autres cas et dans d'autres domaines.

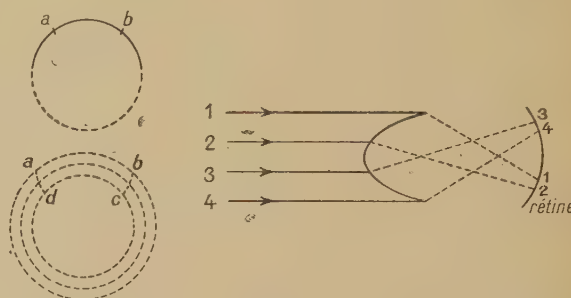


Fig. 3.

Ce Keratocône est stabilisé depuis quinze ans. La courbure de la cornée utile n'est pas constante, mais sa surface présente grossièrement un axe de révolution. Une partie centrale, trop courbée, fournit une myopie de dix-huit dioptries environ, elle est entourée par une zone circulaire qui présente suivant les directions méridiennes une hypermétropie de trois dioptries et le long des cercles parallèles une myopie de quatre dioptries.

Si la cornée, un peu pointue (cône) est sensiblement de révolution, par contre, l'iris n'est pas centré sur l'axe, ce qui supprime la symétrie de révolution pour l'ensemble. Lorsqu'il y a accomodation, la figure obtenue, sur le fond de l'œil, par l'observation d'une lumière lointaine est un cercle lumineux très finement tracé dans sa partie supérieure. La moitié de la lumière est concentrée sur la focale supérieure, entre *a* et *b* environ, par suite de la position dissymétrique de l'iris. C'est sous l'influence de l'accomodation presque maxima que convergent sur la rétine les rayons 12 et 34, ce qui correspond bien à une hypermétropie d'environ trois dioptries. Sans verre correcteur, l'œil accomode pour l'infini, en donnant ce cercle. Il n'accomode pas pour les petites distances, qui rapprochent les rayons 1 et 4. La transition, entre les deux positions, ne saurait être continue, et cette anomalie m'a permis de réaliser quelques observations de lampes lointaines, sans accomodation. Le cercle n'est plus alors finement tracé, la moitié de la lumière se trouve encore rassemblée dans la région *abcd*, qui présente sensiblement un éclairement uniforme. La correspondance, entre la cornée et a rétine, est alors grossièrement représentée sur la figure. Le groupe 1, 2 converge au delà de la rétine; 2, 3 en deçà; 3, 4 en delà. L'œil présente donc, le long d'une même méridienne la succession : hypermétropie (3 dioptries); myopie (18 dioptries),

hypermétropie (3 dioptries). On ne peut donc songer à grouper toute la lumière, au moyen d'un seul verre correcteur, qui ne soit pas un verre de contact.

Pour effectuer la détermination de la correspondance cornée-rétine, il fallait éliminer l'influence de l'accomodation et celle de la subjectivité des observations continuellement présentes et gênantes. Il s'est passé plus de deux ans entre ma première lecture directe sur la rétine — qui m'a montré que la focale correspondant à un point lumineux était un cercle finement tracé — et la commande de mes verres correcteurs actuels.

Les deux yeux sont sensiblement symétriques, la déformation gauche présentant seulement un peu plus d'ampleur que la droite. La correction est beaucoup moins bonne. Ceci tient à ce que les déformations sont évaluées en longueurs, tandis que les intensités sont proportionnelles à leurs carrés que sont les surfaces. Cependant la correction de l'un des yeux entraîne normalement celle de l'autre, qui en est suffisamment voisin.

L'une des premières difficultés à vaincre dans ce genre de travail est d'apprendre à lire sur la rétine, sans interpréter les sensations obtenues. L'ensemble des focales, fournies par une lampe éloignée, nous donne l'impression d'une lampe et non d'une étoile ou d'un cercle. On arrive à lire sur sa rétine, sans interpréter, en modifiant l'aspect fourni par une lampe éloignée. Si le patient observe attentivement cette modification, elle attire son attention. A partir de ce moment il sait lire sur sa rétine, sans interpréter. C'est une sorte de révélation, qu'on obtient, par exemple, en glissant doucement devant l'œil une carte de visite, afin d'intercepter une partie seulement des rayons incidents, ce qui déforme les focales.

Pour déterminer effectivement la correspondance cornée-rétine, j'ai utilisé une carte de visite, que je faisais défiler doucement devant l'œil, suivant une série de directions différentes. Cette méthode m'a permis de connaître, en première approximation seulement, mais complètement, la correspondance ponctuelle cornée-rétine et de déduire la forme de la cornée.

Considérons le cas d'un élément a courbure trop forte. La carte, en défilant, obscurcit une région de la surface éclairée. Cette région, limitée par une droite sur la cornée est limitée sur la rétine par la transformée de cette droite.

Suivant que la convergence de l'élément considéré dans la direction considérée est trop grande ou trop petite, le voile semble se déplacer dans le même sens ou en sens inverse du déplacement de la carte. Le dessin montre l'inverse si l'on ne tient pas compte du renversement de la verticale sur la rétine. Expérimentalement, il m'a semblé qu'en général, si la carte défile devant un élément de surface, parallèlement à une des courbures principales, le voile défile parallèlement à la carte, dans le même sens, ou en sens inverse, suivant que l'œil est myope ou hypermétrope dans cette direction. Il n'en est pas de même quand la carte est inclinée sur l'une des courbures principales, le voile ne semble plus parallèle à la carte.

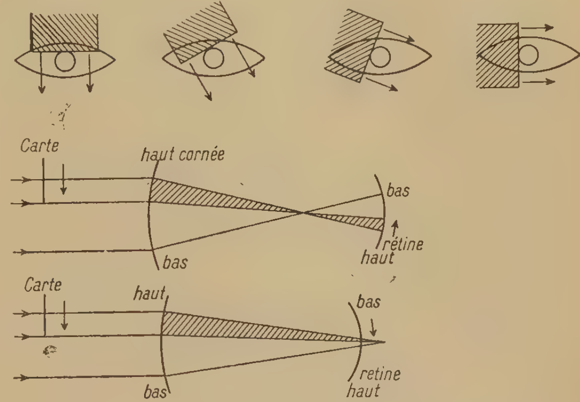


Fig. 4.

Le phénomène d'accomodation, qui fait varier la correspondance ponctuelle cornée-rétine, est assez gênant, dans ces études. Avant que j'aie réussi à corriger ma vue, j'accomodais pour l'infini, non pour les petites distances. Les distances intermédiaires produisaient une gêne. Voici comment je l'ai établi. Le haut du cercle de mes aberrations est plus lumineux que le bas. Il est obtenu pour l'infini. Avec l'habitude d'observer mes yeux et grâce à l'anomalie précédente, j'ai remarqué qu'il m'arrivait parfois de passer d'un regard à courte distance, pour lequel l'œil n'avait pas accomodé, à un regard à grande distance, sans que l'œil accomode. Le cercle lumineux n'était plus finement tracé, il était étalé. Au moyen de la carte, je constatais que son épaisseur correspondait à une divergence. C'est donc que, lorsqu'il était finement tracé, la convergence de l'œil était plus grande. La différence correspondait, d'après mes estimations grossières, à une accomodation normale totale. Aujourd'hui, pour faire converger ces rayons, sans accomodation, j'ai adopté une correction sphérique $+3$ dioptries environ, ce qui confirme ces estimations.

Sans accomodation, on obtient une plage lumineuse brillante d'intensité constante, comprise entre deux circonférences de cercle concentriques. L'intérieur est obscur. Le bas de la couronne est plus étroit et plus mal formé que le haut. L'étude à la carte montre que les lignes de courbure principales sont parallèles et perpendiculaires au cercle moyen.

Parallèlement au cercle moyen, suivant AB, on constate de la myopie (-4); perpendiculairement, suivant AC, on observe de l'hypermétropie ($+3$),

La moitié de la lumière totale, reçue par l'œil, se trouve dans une surface telle que DEFG. Sans accomodation, cette plage est sensiblement d'éclairement homogène. Avec accomodation, elle offre sensiblement une focale en ligne droite.

La méthode classique de correction, appliquée à ce cas, conduisait à grouper, au centre du cercle moyen, toute la lumière qu'il est possible de faire venir de la couronne. L'écart entre I et J est dû, comme celui entre D et E, à un excès de convergence. Pour le corriger, on me conseillait un verre correcteur sphérique de — 6 dioptries et un léger astigmatisme de l'ordre d'une dioptrie. La présence de ce verre — 6 sphérique augmentait l'écart HC, FE, DG, qui correspond déjà à un manque de convergence. Elle éparpillait la lumière de la plage principale sous une influence divergente de — 9 dioptries. Les points CGF se groupaient alors au centre du cercle où une faible partie de la lumière totale était rassemblée en une mauvaise image.

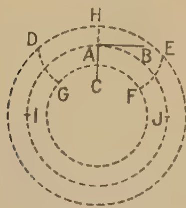


Fig. 5.



Fig. 6.

Il en résultait la formation d'une image, sans finesse, peu lumineuse, facilement noyée dans la lumière parasite, fournie par un point légèrement plus éclairé et différent. L'intensité de la tache principale, provenant d'un point quelconque, est alors très souvent noyée, dans le fond de brouillage, produit par l'ensemble des auréoles, fournies par les points voisins, lorsqu'ils ont des intensités comparables. En pratique, ces lunettes me fatiguaient et je ne les portais pas, je préférais interpréter, inconsciemment, la complexité des images, fournies par les focales, finement tracées, correspondant à la distance infinie, avec accomodation. Les enveloppes des cercles, fournies par un ensemble de points lumineux quelconques, étaient beaucoup plus nettes, que les images obtenues avec ces lunettes. Leur interprétation me donnait des renseignements, parfois très fins, accompagnés parfois d'erreurs énormes.

Pour étudier de plus près cette question, il faudrait posséder une bonne représentation de la condition d'accomodation. Les phénomènes observés dans mon cas sont qualitativement en bon accord avec la condition que l'intégrale des sensations soit minima, au moment de l'accomodation. Ceci en admettant une loi du genre de celle de Weber-Fechner; où la sensation croît plus lentement que l'excitation.

D'après les calculs exposés au début, j'ai choisi, comme plage à corriger, la plage DEFG et par conséquent le point central A. J'ai groupé la lumière suivant AC par des verres d'hypermétropes et suivant AB par des verres de myope. Après des estimations grossières, basées sur les dimensions de la figure, et sur le fait que I et J se rencontrent, par correction de — 6, j'ai adopté + 3 sphérique, — 7 cylindrique vertical, que j'ai déterminés avec précision au moyen de la boîte de verres. J'ai conservé cette correction depuis quinze ans, sans changement appréciable de ma vue. Si j'enlève mes lunettes pendant plus d'une heure, des maux de tête apparaissent que j'attribue aux essais d'accomodation.

Avec cette correction, la lumière de la plage DEFG, converge en A et l'ensemble donne l'aspect d'un point délié, accompagné d'une queue de comète. Le point A contient la moitié de la lumière, le reste est réparti dans la queue, avec une légère convergence en K. Sous une lumière électrique, un homme m'apparaît décapité par la queue, correspondant à la lampe, qui est beaucoup plus intense, que la lumière diffusée par le visage. Les particularités de l'horizon, sont effacées par la lumière parasite issue du ciel, etc. La convergence en K n'a aucun intérêt pratique.

Pour l'œil gauche, j'ai conservé longtemps une correction pratiquement symétrique de celle de l'œil droit. Le point obtenu est délié, mais les aberrations sont si considérables qu'elles empêchent de lire. Le sens du relief est excellent, parce que non seulement la lumière convergée, mais les focales, sont instinctivement comparées dans les deux yeux. J'ai cependant changé cette correction, pour en adopter une, meilleure au point de vue ponctuel, qui me permet presque de lire, mais qui donne un relief moins bon, les focales étant nettement différentes pour les deux yeux.

Le pouvoir séparateur obtenu, dépend beaucoup des conditions de vision, c'est-à-dire de l'éclairement. Le pouvoir séparateur est trop variable, pour classer une pareille vue. Il est plus intéressant de chercher à chiffrer le contraste, c'est-à-dire le rapport entre la variation d'intensité fournie par cette vue, observant deux plages distinctes et celle fournie par une vue normale. On trouve que ce rapport est certainement inférieur à $1/5^e$ pour l'œil droit et certainement beaucoup moins pour l'œil gauche. Le pouvoir séparateur au contraire varie pour l'œil droit, suivant les conditions d'éclairement de zéro à $9/10^e$ et pour l'œil gauche de zéro à $8/10^e$, les conditions de vision optima n'étant pratiquement jamais obtenues.

On peut résumer ces considérations, en considérant comme cornée idéale, une cornée constituée par une plage corrigible unique, fournie, en gros, par

une surface sphérique dont la courbure est constante, sur toute la surface utilisée et dans toutes les directions, l'action du cristallin, seule, fournit la convergence. Ce cas correspond à $a=b'=o$ dans les équations réduites. Dans les cas où la courbure est trop forte ou trop faible, il faut aider le cristallin, on observe de la myopie ou de l'hypermétropie, mais non de l'astigmatisme. Ces cas correspondent à : $a=b'$, dans les équations réduites. La transformation f, g est linéaire et se réduit à une homothétie. La correction s'obtient avec des verres sphériques simples. Les surfaces d'onde correspondantes, situées avant la rétine, sont alors sphériques, plus ou moins convergentes.

L'astigmatisme simple correspond, dans cette représentation, à des courbures de la cornée, qui ne sont pas constantes, suivant deux directions quelconques, issues d'un même point. Par contre, en tous les points d'une même ligne de courbure principale, la courbure est constante, tout le long de la partie utile de la cornée. Dans ce cas, avec les équations réduites, a est différent de b', mais l'ensemble de la cornée forme une seule plage, corrigible. La transformation f, g est pratiquement confondue avec sa transformation linéaire tangente. C'est le seul cas, heureusement fréquent, où les yeux sont corrigibles, en première approximation, au moyen de verres sphéro-cylindriques, qui suffisent à déformer une onde à courbures constantes et à la transformer en une onde sphérique, telle que sa convergence se fasse sur la rétine.

Dans le cas d'une cornée quelconque, ce cas se présente, autour de chaque point, pour une petite portion de surface. C'est en somme le cas élémentaire, au moyen duquel on peut construire tout phénomène de ce genre, aussi complexe soit-il. On peut en effet décomposer une cornée quelconque dont la courbure varie dans tous les sens et en tous les points en un nombre fini de petites surfaces à courbures principales constantes, pratiquement corrigibles, si l'on se limite à une approximation finie. Mais il existe, au moins théoriquement une infinité de façons de faire ce découpage. La méthode de correction rationnelle exige donc la recherche préalable, parmi tous ces éléments de surfaces, pratiquement corrigibles, du plus grand d'entre eux, qui fournira la convergence de la plus grande quantité de lumière.

Ce travail essentiel, serait difficile, s'il n'était pas guidé par le théorème que nous avons énoncé précédemment, et dont la simplicité facilite la besogne. Toute plage corrigible fournit sur la rétine une plage homogène ou une focale en ligne droite. Au lieu de rechercher, sur la cornée, la plage à courbure constante, à une approximation donnée, et qui ait la plus grande surface, ce qui serait difficile, on recherche, sur la rétine la portion de surface, à éclairement homogène et qui contient le plus de lumière. Si le cristallin peut focaliser ce faisceau, il suffira de déterminer la portion de focale en ligne droite qui contient le maximum de lumière.

Conclusion. — Dans le cas des cornées à courbures complexes, il est possible d'améliorer la correction classique, grâce aux méthodes de calcul indiquées. Mais elles exigent pour être mises en œuvre une aide du patient non négligeable et un travail non commode du praticien. Il importe donc de les perfectionner, en introduisant la méthode d'examen de la cornée par réflexion, dans l'utilisation de ces calculs. La photographie d'un réseau de points, faite par réflexion, sur une cornée irrégulière, peut fournir les données nécessaires à l'utilisation pratique de cette méthode, en oculistique.

En optique électronique et pour l'étude des trajectoires chimiques, cette méthode rendra peut-être quelques services.

Manuscrit reçu le 1er juillet 1945.

LES PROBLÈMES DE LA GRANULOMÉTRIE [1]

Par M. Jean VILLEY.

Sommaire. — Cette note signale l'importance de la notion d'effet de paroi, introduite par M. Caquot il y a une dizaine d'années dans l'étude de la granulométrie des bétons. Non seulement elle conduit à des corrections du pourcentage des divers éléments en fonction des dimensions du moule, mais elle fournit aussi la base d'une théorie rationnelle des mélanges de deux éléments, au moins lorsque les dimensions des deux grains sont très différentes.

La granulométrie, créée par un ingénieur français, a ainsi été complètement renouvelée par un savant français.

On peut alors prévoir la composition d'ossatures à trois composants approximativement homogènes que l'auteur préconise pour avoir des dosages très faciles à surveiller et à maintenir invariables. Il indique les calculs simples à appliquer pour modifier à volonté la qualité et la quantité de pâte de ciment introduite dans ces ossatures, en vue d'agir indépendamment sur la résistance mécanique et sur l'imperméabilité des bétons ainsi obtenus.

Ces questions sont envisagées ici moins pour leurs applications technologiques que pour les intéressants problèmes de géométrie pratique qu'elles posent.

L'effet de paroi. — L'étude des mélanges granuleux en vue de la réalisation de compacités élevées pour obtenir des bétons économiques a été poursuivie pendant de longues années de façon empirique. Elle a pris la forme d'une théorie rationnelle lorsque M. Caquot y a introduit, il y a une dizaine d'années, la notion essentielle d'effet de paroi. Il est curieux de constater qu'une notion aussi simple ait pu, pendant si longtemps, ne pas retenir l'attention des ingénieurs qui, dans tous les pays, à la suite du grand précurseur que fut l'ingénieur français Féret, recherchaient les lois de granulométrie les plus favorables : elle en est en effet un facteur absolument fondamental.

Au voisinage d'une paroi solide, plane ou à faible courbure, limitant un milieu granuleux homogène, c'est-à-dire constitué de grains identiques les uns aux autres, la mise en place relative de ces grains est altérée parce qu'ils viennent tous buter contre la paroi. Il se produit ainsi, au voisinage immédiat de celle-ci, des vides supplémentaires qui abaissent localement la compacité au-dessous de la valeur normale qu'elle atteint en milieu indéfini, et qu'elle retrouve pratiquement à une distance de la paroi égale à un multiple peu élevé du diamètre moyen des grains.

Si nous comparons deux espèces de grains géométriquement semblables, il est clair que les volumes absolus ainsi perdus contre l'unité de surface de la paroi sont entre eux dans le rapport linéaire de similitude des deux grains. Dans un moule donné, l'altération relative de la compacité moyenne, par rapport à celle du milieu indéfini, est donc proportionnelle au rapport entre la surface S des parois et le volume V qu'elles limitent, c'est-à-dire inversement proportionnelle à cette grandeur linéaire $\frac{V}{S}$ à laquelle une fâcheuse [2] tradition attribue le nom de *rayon moyen* du moule.

Cette altération relative varie proportionnellement à la dimension linéaire caractéristique des grains considérés. Il en résulte que, si l'on passe au cas d'un mélange de grains géométriquement semblables de diverses grosseurs, les proportions qui donnent la compacité maximum ne seront pas les mêmes dans le moule qu'en milieu indéfini. Qualitativement, on voit bien que, dans le mélange de deux espèces de grains, pour combler les vides d'effet de paroi entre les gros grains, il faut forcer la proportion de petits grains.

Les modifications qu'il faut apporter ainsi aux proportions des divers composants pour avoir la compacité maximum deviennent importantes quand le rapport entre le diamètre des grains les plus gros et le rayon moyen du moule cesse d'être petit. Ainsi s'expliquent des divergences parfois importantes entre les conclusions d'expérimentateurs qui opéraient avec des valeurs différentes de ce rapport sans en avoir mis en lumière le rôle essentiel.

La notion d'effet de paroi conduit ainsi d'abord à corriger, en fonction des dimensions du moule, les compositions granulométriques reconnues optima en masse indéfinie.

(1) Communication faite à la Société de Physique le 16 mars 1945.

(2) C'est une terminologie malheureuse qui aboutit, par exemple, à énoncer que le rayon moyen d'une sphère est égal au tiers de son rayon.

Mais M. Caquot a montré, de plus, qu'elle permet d'aborder, de façon rationnelle, l'étude théorique de ces granulométries optima en milieu indéfini.

On définissait jusqu'alors de façon empirique les lois de granulométrie à employer pour les bétons, c'est-à-dire les proportions des éléments de diverses grosseurs que l'on mélange ensemble pour les constituer. Après avoir expérimenté beaucoup de mélanges, on retenait les mélanges les plus favorables et l'on s'appliquait à chercher des expressions mathématiques simples capables de représenter plus ou moins approximativement les proportions des divers éléments composants.

On a formulé ainsi des lois de granulométries continues sous la forme $p = f(d)$, où p représente la fraction du volume absolu total constituée par tous ceux des grains dont le diamètre est au plus égal à d.

Les granulométries discontinues. — Même si l'on attribue à une telle loi de granulométrie continue le mérite de fournir une bonne compacité, on observera qu'elle donne bien peu de garanties pour la réalisation permanente du bon béton que l'on escompte. Il faudrait, en effet, surveiller en permanence les dosages d'un nombre infini de composants pour leur faire respecter la loi $p = f(d)$ choisie.

Il apparaît donc beaucoup plus avantageux, *a priori*, si l'on peut y obtenir de bonnes compacités, d'utiliser des granulométries très discontinues comportant un petit nombre de composants bien définis — donc approximativement homogènes — dont le dosage sera très facile à surveiller et à maintenir permanent. Cela ne soulève pas d'objections, *a priori*, car un concasseur donne, en général, une fraction importante de la masse qu'il absorbe sous la forme d'un élément pseudohomogène dont les grains ont des diamètres voisins du diamètre maximum de réglage. D'ailleurs, si l'on possède des matériaux à granulométrie continue, on peut, après les avoir séparés par criblages en fractions étroites, utiliser celles-ci pour constituer parallèlement divers mélanges discontinus : avec la première, la $(n+1)^{\text{ième}}$ et la $(2n+1)^{\text{ième}}$; avec la deuxième, la $(n+2)^{\text{ième}}$ et la $(2n+2)^{\text{ième}}$; et ainsi de suite.

C'est la voie dans laquelle il paraît logique d'orienter résolument la fabrication des bétons, surtout quand on constate que d'autres avantages importants s'y manifestent à divers points de vue.

Elle est d'autant plus attirante qu'elle admet des calculs assez faciles, alors que l'étude géométrique des mélanges où le diamètre des grains varie de façon continue est pratiquement inabordable.

Compacité des mélanges binaires. — Considérons les mélanges réalisés avec deux espèces de grains géométriques semblables dans un rapport linéaire $\alpha' = \frac{g_2}{g_1}$ beaucoup inférieur à l'unité. La courbure des gros grains 1 étant très faible vis-à-vis de celle des grains 2, on peut assimiler leurs surfaces à des parois limitant le milieu 2. La notion d'effet de paroi va alors éclairer la loi de variation de la compacité globale, c'est-à-dire du volume absolu $(V_1 + V_2)$ contenu dans 1 m³ du mélange, en fonction de la proportion $\frac{V_1}{V_2}$ des deux composants.

Observons ici que, dans cette loi, la surface s d'un gros grain, qui règle les pertes imposées au volume V_2 par effet de paroi, doit intervenir en même temps que son volume v, facteur essentiel du volume V_1. La caractéristique linéaire intéressante pour définir chaque espèce de grains dans la famille des grains géométriquement semblables à lui est donc le rayon moyen $r = \frac{v}{s}$, qui les fait intervenir immédiatement l'une et l'autre. Nous utiliserons, avec M. Caquot, la *grosseur* du grain, définie par $g = 10 . r$, qui a l'avantage d'être voisine des diamètres définis par les tamis et d'éviter la malheureuse dénomination de rayon moyen.

On peut caractériser chaque mélange par le point de coordonnées V_1 et V_2 sur un diagramme cartésien.

Pour les composants purs, on a les points A $(V_1 = \beta_0,\ V_2 = 0)$ et B $(V_1 = 0,\ V_2 = \beta_0)$, les compacités β_0 (en milieu indéfini) étant les mêmes pour des éléments purs géométriquement semblables. Tous leurs mélanges seront représentés par une courbe continue allant de A à B.

Au voisinage de B, le rapport $\frac{V_1}{V_2}$ est très petit, les gros grains 1 sont assez éloignés les uns des autres pour qu'il n'y ait pas de réaction mutuelle des perturbations qu'ils apportent par effet de paroi dans le milieu 2. Alors, si le milieu 2 perd, par unité de surface de paroi, le volume absolu w, il perd le volume $s . w$ au contact de chaque grain 1. L'insertion d'un grain 1 dans le milieu 2 diminue donc V_2 de $v . \beta_0 + s . w$ et augmente V_1 de v, c'est-à-dire qu'elle augmente la compacité $(V_1 + V_2)$ de

$$v(1 - \beta_0) - sw.$$

Cette expression est positive parce que le volume sw perdu au contact du grain, qui est beaucoup plus petit que le volume propre v du grain, est inférieur à $v(1 - \beta_0)$: on s'éloigne donc, par rapport à l'origine, au delà de la droite BA d'équation $V_1 + V_2 = \beta_0$. On décrit, d'ailleurs, une droite, car, dans la relation

$$V_2 = (1 - V_1)\beta_0 - Nsw,$$

le nombre N de gros grains présents dans 1 m³ est proportionnel à leur volume total V_1. On a

$$N = N_0 \frac{V_1}{\beta_0} \quad \text{et} \quad \beta_0 = N_0 R s,$$

d'où

$$Nsw = V_1 \frac{w}{R};$$

mais le volume w, perdu par les grains 2 contre l'unité de surface de paroi (que l'on sait déterminer par des mesures de compacité effectuées dans deux récipients cylindriques, de rayons de courbure différents) est proportionnel à leur rayon moyen r, on peut donc écrire

$$Nsw = V_1 k \frac{r}{R} = V_1 k \alpha'.$$

On obtient ainsi

$$V_2 = (1 - V_1)\beta_0 - V_1 k \alpha', \qquad (1)$$

c'est-à-dire que le lieu est une droite qui part du point B avec la pente $-(\beta_0 + k\alpha')$.

Mais, lorsque $\frac{V_1}{V_2}$ augmente, les grains 1 se rapprochent les uns des autres, et les réactions mutuelles des perturbations que leurs surfaces provoquent dans le milieu 2 deviennent sensibles. A l'*effet de paroi*

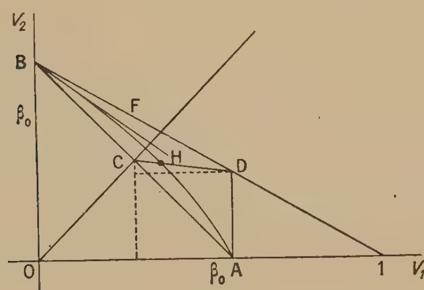


Fig. 1.

simple que nous avons envisagé ci-dessus se superpose un *effet de paroi mixte*, qui devient prépondérant lorsque les distances entre surfaces des gros grains 1 deviennent assez faibles pour limiter entre elles des volumes inaccessibles aux petits grains 2. De là résulte que la diminution imposée à V_2 par les augmentations de V_1 devient plus importante, par conséquent l'augmentation de $(V_1 + V_2)$ devient moins rapide. Alors, après un parcours initial BF pratiquement confondu avec la droite d'équation (1), la courbe des mélanges de 1 et 2 quitte celle-ci tangentiellement et s'incurve pour s'éloigner moins vite qu'elle de la droite BA (d'équation $V_1 + V_2 = \beta_0$).

Elle doit d'ailleurs rejoindre celle-ci au point A qui représente le composant 1 pur, et passe, par conséquent, en un point H où la tangente est parallèle à la droite AB : il définit le mélange de compacité maximum. La branche AH de la courbe part de A, avec une pente difficile à évaluer *a priori*, entre la direction AB (car le mélange de deux composants de dimensions inégales, individuellement en désordre, se réalise avec diminution du volume total occupé, c'est-à-dire avec augmentation de la compacité) et la direction AD d'équation $V_1 = \beta_0$ (car ceux des petits grains 2 qui se glissent dans les contacts mutuels des gros grains 1 provoquent une dilatation de l'ossature 1, c'est-à-dire une diminution du volume absolu V_1 présent dans 1 m³).

On prévoit ainsi au total une courbe AHFB d'allure hyperbolique.

Lorsque le rapport de similitude $\alpha' = \frac{g_2}{g_1}$ des petits grains aux gros diminue, la pente de la droite BF d'équation (1) diminue en valeur absolue. Cette droite tourne donc autour du point B pour s'éloigner de la direction BA. Elle arrive, pour la limite $\alpha' = 0$ où l'effet de paroi devient nul, à la position BD d'équation $V_2 = (1 - V_1)\beta_0$; simultanément la branche AH a pour limite la droite AD, parce que les grains 2, infiniment petits, introduits dans l'ossature 1, ne lui imposent plus de dilatation avant le moment où ils auront rempli complètement ses vides égaux au total à $(1 - \beta_0)$; la compacité maximum est alors atteinte au point D, avec $V_1 = \beta_0$ et $V_2 = (1 - \beta_0)\beta_0$, d'où

$$V_1 + V_2 = \beta_0(2 - \beta_0).$$

La courbe d'allure hyperbolique, passant par les deux points fixes A et B avec une courbure de plus en plus accentuée, a donc pour limite l'ensemble des deux segments de droite BD et AD.

Lorsque, au contraire, α' augmente pour se rapprocher de la valeur 1, le calcul fait plus haut, en supposant la courbure des gros grains négligeable devant celle des petits, n'est plus valable. Mais la courbe AHB continue à passer par les points fixes A et B, et il est visible par continuité qu'elle se tend de plus en plus pour venir s'aplatir sur la droite AB qui est sa position limite pour $\alpha' = 1$: le mélange de deux espèces de grains géométriquement identiques donne, en effet, la compacité invariable $V_1 + V_2 = \beta_0$.

Les valeurs de α' plus grandes que 1 correspondent à des valeurs de $\alpha = \frac{1}{\alpha'} = \frac{g_1}{g_2}$ plus petites que 1, ce qui inverse simplement les rôles des deux axes de coordonnées. C'est le grain 1 qui devient plus petit que le grain 2. La discussion ayant fait intervenir seulement le rapport des deux grosseurs, et nullement leurs valeurs absolues, on trouvera, pour $\alpha' > 1$ (autrement dit $\alpha < 1$) un réseau de courbes symétriques du premier par rapport à la bissectrice OC des axes de coordonnées AOB.

Variation de la compacité maximum en fonction de α. — Pour mettre en évidence cette symétrie, il est commode de substituer, au paramètre α', le paramètre $\xi = \frac{1 - \alpha'}{1 + \alpha'}$, car on a

$$\xi\left(\frac{1}{\alpha'}\right) = -\xi(\alpha'),$$

autrement dit

$$\frac{1-\alpha}{1+\alpha} = -\frac{1-\alpha'}{1+\alpha'}.$$

Si l'on écrit alors la valeur de la composante de la compacité maximum $\beta = V_1 + V_2$ réalisée au point H sous la forme logique

$$\beta = \beta_0 + (1-\beta_0)\beta_0 f(\xi) \qquad (2)$$

qui met en évidence le bénéfice dû à l'inégalité des deux grains, on voit que la fonction $f(\xi)$ doit être paire et doit satisfaire aux conditions

$$f(0) = 0 \qquad (\text{pour } \alpha' = 1)$$

et

$$f(\pm 1) = 1 \qquad (\text{pour } \alpha' = 0 \text{ et } \alpha' = \infty).$$

Cette fonction est donc de la forme

$$f(\xi) \equiv a\xi^2 + b\xi^4 + c\xi^6 + \ldots$$

avec la condition

$$a + b + c + \ldots = 1.$$

L'hypothèse la plus simple est

$$f(\xi) = \xi^2.$$

En relevant les résultats de mesures de compacités de mélanges binaires jadis publiés par Leclerc du Sablon, M. Caquot y a constaté un bon accord avec cette formule qui apparaît au moins comme une première approximation.

De ces mêmes documents expérimentaux, il a tiré, d'autre part, des formules de première approximation pour évaluer, en fonction du rapport de similitude α des deux grains, les volumes absolus

$$V_1 = \beta_0 + \Delta V_1 \qquad \text{et} \qquad V_2 = (1-\beta_0)\beta_0 + \Delta V_2$$

qui réalisent la compacité maximum.

Ils sont définis, à partir de ceux relatifs au cas limite où $\alpha' = 0$, par une élimination de gros grains ($\Delta V_1 < 0$) et par une addition de petits grains ($\Delta V_2 > 0$), pour lesquels on obtient les valeurs

$$\Delta V_1 = -\beta_0 \frac{2\alpha}{(1+\alpha)^2} \qquad \text{et} \qquad \Delta V_2 = (2\beta_0 - 1)\beta_0 \frac{2\alpha}{(1+\alpha)^2}.$$

Mélanges à composants multiples. — On peut ensuite prévoir la composition de compacité maximum d'un mélange de trois éléments si l'on admet, avec M. Caquot, qu'elle est obtenue en partant du mélange de compacité maximum des éléments 1 et 2, et en appliquant à chacun d'eux la règle d'élimination indiquée ci-dessus (ΔV_1) avec addition corrélative (ΔV_2) du nouvel élément 3, plus petit qu'eux. On passera de même du mélange ternaire de compacité maximum au mélange quaternaire de compacité maximum, et ainsi de suite.

Ces calculs, basés sur le dépouillement d'un document expérimental limité et sur une généralisation non évidente de la règle de substitution qu'il a fournie, appellent des vérifications étendues qui sont actuellement engagées. Ils ont, toutefois, des chances de fournir au moins des approximations acceptables, car des altérations notables des proportions modifient peu la compacité au voisinage de son maximum.

Ils conduisent à une constatation intéressante. Supposons que nous voulions faire des mélanges discontinus avec des éléments dont les grosseurs extrêmes soient $g = 1$ mm et $G = 125$ mm. Nous pourrons, en particulier, réaliser un mélange ternaire avec le rapport de discontinuité

$$\alpha''' = \sqrt[2]{125} = 11{,}18,$$

ou un mélange quaternaire avec le rapport de discontinuité

$$\alpha'''' = \sqrt[3]{125} = 5.$$

Si l'on admet, pour β_0, la valeur 0,56, assez normale, les calculs aboutissent à un vide relatif $\mathcal{V}'''$ du mélange ternaire plus faible que le vide relatif $\mathcal{V}''''$ du mélange quaternaire. On prévoit ainsi des compacités décroissantes à mesure que l'on élève le nombre $(n-2)$ des éléments discontinus introduits entre les éléments g et G, avec un rapport de discontinuité $\alpha^{\frac{1}{n-1}}$ qui décroît progressivement, lorsque l'on tend vers la granulométrie continue la plus favorable que l'on puisse réaliser.

Des mesures méthodiques de compacité pourront d'ailleurs contrôler ces prévisions.

Ossatures ternaires. — Elles conduisent, dès maintenant, à penser que les ossatures ternaires, pour lesquelles il est très facile de déterminer expérimentalement la composition de compacité maximum et de surveiller cette composition en cours de bétonnage, auront des compacités au moins aussi bonnes, et vraisemblablement meilleures, que celles des ossatures à granulométrie continue.

Nous ajouterons qu'elles paraissent apporter une solution beaucoup plus rationnelle pour le dosage du ciment en vue de faire varier les qualités et le prix de revient du béton.

Dans la conception classique, en effet, les grains de ciment interviennent, comme les grains inertes, dans la loi de granulométrie adoptée. Par conséquent, si l'on veut vraiment respecter celle-ci, le volume absolu c des grains de ciment présents dans 1 m³ (d'où leur masse $C = 3{,}1\ c$) et le volume e d'eau, égal au vide qu'elle doit remplir, sont determinés, donc aussi le rapport $\frac{C}{E}$ dont on connaît le rôle fondamental pour régler la résistance mécanique du béton.

Si l'on veut augmenter de $\Delta C = 3{,}1\ \Delta c$ la masse C de ciment, il faudrait, pour ne pas altérer la compacité, enlever un volume égal à Δc de grains inertes,

réparti entre les diverses dimensions conformément à un calcul fort complexe dans le cas des granulométries continues. On se contente d'enlever le volume Δc des éléments inertes les plus petits, ce qui n'est qu'une approximation. Elle sera d'autant moins grossière que les dimensions des éléments ainsi enlevés seront plus proches de celles des grains de ciment que l'on met à leur place, et cela contribue à justifier, en apparence, l'emploi de ces granulométries continues comportant des éléments inertes de grosseurs voisines de celles des grains de ciment. Mais la présence de ces éléments inertes très petits rend difficile leur enrobement systématique par la pâte de ciment pure, qui est la condition d'une bonne imperméabilité, et, par conséquent, de la longévité du ciment. C'est là encore un autre défaut de principe des granulométries continues.

Dans la conception qu'on leur oppose ici, on réaliserait une ossature ternaire, à trois éléments pseudo-homogènes; nous entendons par là que la variation relative des grosseurs des grains qui constituent chacun d'eux reste petite vis-à-vis du rapport α des grosseurs moyennes de deux éléments constitutifs. La grosseur du plus petit de ces éléments reste grande vis-à-vis de celles des grains de ciment, pour permettre une bonne imperméabilité.

On peut, par une série d'essais faciles, ou par le calcul de M. Caquot, confirmé ou rectifié s'il y a lieu à la suite des expérimentations méthodiques en cours, déterminer les volumes absolus V_1, V_2 et V_3 des trois éléments (par mètre cube occupé) qui donnent à cette ossature la compacité maximum $V_1 + V_2 + V_3 = 1 - \mathcal{V}$. Une correction très facile à calculer reste alors à leur apporter en fonction du dosage de ciment que l'on désire adopter.

Dosage du ciment. — Pour celui-ci, on dispose alors de deux paramètres indépendants permettant de régler séparément : la résistance mécanique par le rapport $\frac{C}{E}$, qui caractérise la qualité de la pâte, et l'imperméabilité par le volume $\mathcal{W}$ de cette pâte utilisé dans 1 m³ de béton.

Le volume $\mathcal{W}$ doit être supérieur à $\mathcal{V}$ [3] car les grains de ciment provoquent, en se glissant entre les grains inertes, une dilatation de l'ossature qui aboutirait à un béton incomplètement rempli pour $\mathcal{W} = \mathcal{V}$. On le déterminera en choisissant l'écartement moyen ε que l'on désire réaliser entre les grains inertes pour obtenir leur parfait enrobement. Cela revient à remplacer les grains réels par des grains fictifs obtenus en appliquant sur toute leur surface une couche de matière supplémentaire d'épaisseur $\frac{\varepsilon}{2}$. Reste à déterminer quelles fractions des volumes V_1, V_2 et V_3 sont à expulser pour loger cette pâte de ciment.

La solution tout à fait correcte du problème granulométrique qui vise à mettre le volume maximum possible de matière inerte, consisterait à rechercher la composition $[V'_1, V'_2, V'_3]$ de compacité maximum d'une autre ossature ternaire, constituée avec les trois grains fictifs. Si les rapports du volume d'un grain fictif au grain réel correspondant sont égaux à $(1 + \eta'_1)$, $(1 + \eta'_2)$, $(1 + \eta'_3)$, l'ossature réelle devra comporter les volumes $\frac{V'_1}{1+\eta'_1}$, $\frac{V'_2}{1+\eta'_2}$, $\frac{V'_3}{1+\eta'_3}$ de grains réels, et corrélativement le volume de pâte à y introduire sera

$$\mathcal{W}' = 1 - \left[\frac{V'_1}{1+\eta'_1} + \frac{V'_2}{1+\eta'_2} + \frac{V'_3}{1+\eta'_3}\right].$$

Mais on peut, en partant de l'étude expérimentale de l'ossature de grains réels, déterminer une solution approximative, très peu différente d'ailleurs si ε est suffisamment petit.

On aurait, en effet, une autre solution parfaitement correcte si, partant de l'ossature réelle à compacité maximum (V_1, V_2, V_3), on rabotait à la surface de chaque grain une épaisseur $\frac{\varepsilon}{2}$ de matière, en vue de la remplacer par de la pâte. Le nombre des grains de chaque espèce resterait le même, mais le volume de chaque grain serait diminué dans les rapports $(1 - \eta_1)$, $(1 - \eta_2)$, $(1 - \eta_3)$. La solution approximative consistera à utiliser les grains réels en se contentant de réduire, dans les rapports ainsi définis, leur volume absolu *total*. L'ossature sera alors constituée avec les volumes $V_1(1 - \eta_1)$, $V_2(1 - \eta_2)$, $V_3(1 - \eta_3)$; le volume de pâte à y introduire sera donc

$$\mathcal{W} = \mathcal{V} + [V_1\eta_1 + V_2\eta_2 + V_3\eta_3].$$

On notera que, si $\frac{\varepsilon}{2}$ est petit vis-à-vis du rayon moyen $r = \frac{v}{s} = \frac{g}{10}$ des grains considérés et des rayons de courbure locaux de leur surface, on a, très sensiblement,

$$\eta = \eta' = \frac{s\frac{\varepsilon}{2}}{sr} = \frac{5\varepsilon}{g}.$$

On dispose encore, pour régler la résistance mécanique du béton, du rapport $\frac{C}{E}$ c'est-à-dire de la proportion de ciment et d'eau dans la pâte dont on a ainsi déterminé le volume $\mathcal{W}$. On ne peut toutefois le choisir arbitrairement que dans un domaine de valeurs limité par deux conditions. Il doit être assez grand pour que la pâte pure donne, après prise, un matériau imperméable en soi; il doit, d'autre part, rester assez faible pour qu'elle se mélange facilement à l'ossature et qu'elle arrive à bien mouiller la

(3) Il est à noter que le vide $\mathcal{V}$ (= eau + air) de l'ossature mouillée est plus petit que celui que l'on mesure sur la même ossature sèche.

surface de tous les grains en donnant un béton maniable.

Il semble qu'il y ait, *a priori*, avantage pour la bonne prise du ciment sur les grains inertes, à mouiller ceux-ci avec de l'eau cédée par la pâte, et, par conséquent, chargée d'éléments très fins du ciment, plutôt qu'avec de l'eau pure formant une couche capillaire dans laquelle ces mêmes éléments auront plus ou moins de peine à pénétrer efficacement. Cela suppose la préparation d'une pâte assez liquide puisqu'elle contient les quantités d'eau qu'on a coutume de chiffrer à part sous la désignation *d'eau de mouillage*.

Quand on a choisi la valeur du rapport $\frac{E}{C} = h$, le dosage C du ciment se trouve déterminé, car $e = E = hC$ et $c = \frac{C}{3{,}1}$ donnent l'équation

$$C\left(h + \frac{1}{3{,}1}\right) = \mathfrak{V} \quad \text{ou} \quad C = \frac{3{,}1}{1 + 3{,}1h}\mathfrak{V}.$$

Manuscrit reçu le 15 juin 1945.

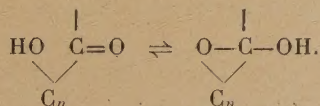
MAGNÉTOCHIMIE DES TAUTOMÈRES CÉTO-LACTOLIQUES

Par MM. A. PACAULT et BUU-HOÏ.

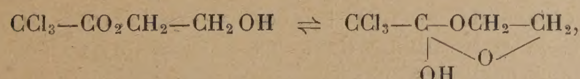
Laboratoire de Chimie générale de la Sorbonne
et Laboratoire de Chimie organique de l'École Polytechnique.

Sommaire. — Dans cette étude nous montrons que la magnétochimie permet de déceler les structures tautomères des acides γ-carbonylés, d'une part, et d'autre part de substances telles que le glucose et l'acide maléique. D'une manière générale elle permet de déterminer la structure des corps présentant la tautomérie céto-lactolique.

Les organiciens savent depuis longtemps que la présence dans une molécule d'un radical oxhydryle OH en γ ou δ d'un groupement fonctionnel oxygéné dans lequel l'atome d'oxygène est doublement lié au carbone (fonctions aldéhydes, cétones, acides, esters) entraîne des anomalies réactionnelles nombreuses. Parmi celles-ci la disparition complète des propriétés particulières des groupements fonctionnels est une des plus caractéristiques. L'exemple le plus connu est celui du glucose sur lequel le réactif de Schiff est inefficace. En toute généralité ces anomalies s'expliquent si l'on admet avec Jacobson et Stelzner [1] et avec Bredt [2] l'existence d'une tautomérie anneau-chaîne du type céto-lactolique représentée par le schéma suivant



Au nombre des corps présentant la tautomérie céto-lactolique on doit ranger, outre les sucres et les esters d'acides gras halogénés et de glycols comme le trichloracétate de glycol



le groupe des acides γ-carbonylés, c'est-à-dire :

1° Les acides aliphatiques possédant une fonction aldéhyde ou une fonction cétone en γ du carboxyle. Tel est le cas de l'acide β-formyl-propionique : $CO_2H—CH_2—CH_2—CHO$, de l'acide lévulique : $CO_2H—CH_2—CH_2—CO—CH_3$, de l'acide de Balbiano : $CO_2H—CO—C(CH_3)_2—CH(CH_3)—CO_2H$ et de l'acide β-formylacrylique : $CO_2H—CH{=}CH—CHO$ et de ses dérivés halogénés connus sous le nom d'acides « mucochlorique » et « mucobromique ».

On peut rattracher à ce groupe les acides tels que l'acide maléique pour lesquels on a postulé depuis longtemps une formule cyclique.

2° Les acides aromatiques isocycliques ou hétérocycliques qui présentent une fonction aldéhyde ou une fonction cétone en ortho du carboxyle. C'est par exemple le cas de l'acide ortho-phtalaldéhydique, de l'acide opianique ou des acides ortho-benzoyl-benzoïques.

Il est évident que le chimie seule est impuissante à résoudre le problème de la structure des tautomères céto-lactoliques car si les transformations chimiques permettent de se rendre compte de la dualité de nature de ces corps, elles ne peuvent fournir aucun renseignement sur leur structure réelle. Les réactifs chimiques en effet modifient toujours les équilibres tautomériques. C'est pourquoi de nombreuses recherches ont été faites pour déter-

miner la constitution des tautomères au moyen des méthodes physiques.

Par la mesure de la conductibilité électrique des solutions aqueuses, Wegscheider [3] a trouvé pour l'acide nitro-opianique une constante d'affinité anormalement faible qui doit correspondre probablement à la présence de la forme oxylactone peu dissociée. De même Bjerrum [4] montre que le rapport $\frac{K_1}{K_2}$ des deux constantes de dissociation de l'acide maléique est de 8.780, et ne concorde pas avec les données de l'équation électrostatique de dissociation des acides bibasiques

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{4e^{-\frac{q_1}{kT}}}{e^{-\left(\frac{q_1}{kT}+\frac{e^2}{\varepsilon rkT}\right)}} = 4e^{\frac{e^2}{\varepsilon rkT}},$$

ε, constante diélectrique de l'eau;
r, distance de l'atome d'hydrogène du carboxyle non dissocié au carboxyle ionisé;
q_1, énergie d'activation de la première dissociation;
k, constante de Boltzmann;
T, température absolue.

Bjerrum en conclut que l'acide maléique existe à l'état oxylactonique.

La méthode conductimétrique ne présente malheureusement aucune généralité, car elle ne permet d'étudier que des solutions aqueuses et ne donne donc aucun renseignement sur la structure réelle du corps étudié.

Les mesures de réfraction et de dispersion moléculaires donnent des renseignements importants sur les substances fondues ou liquides, mais ne permettent pas d'étudier les substances solides ou les solutions. Car, pour ces dernières il semblait qu'on put leur appliquer, soit la loi des mélanges de Biot et Arago

$$\frac{N^2-1}{D} = \frac{a(n_1^2-1)}{d_1} + \frac{b(n_2^2-1)}{d_2} + \ldots,$$

N et D, indices de réfraction et densité du mélange.
n_1 et d_1, indices de réfraction et densité des composants;
a et b, proportion en poids des composants pour 1 g de mélange.

soit la formule de Landolt

$$R = \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}\frac{1}{d_1}\frac{100}{p} - \frac{n_2^2-1}{n_2^2+2}\frac{1}{d_2}\frac{100-p}{p},$$

R, réfraction spécifique;
p, pourcentage en poids de substance dissoute;
n_1, d_1, indice et densité de la solution;
n_2, d_2, indice et densité du solvant.

malheureusement de nombreuses recherches ont montré que la dissolution entraîne souvent une altération complète des constantes spectro-chimiques. C'est sous cet angle qu'on doit juger les travaux de Meyer, et Egerer [5] sur l'acide ortho-benzoylbenzoïque et ses esters ou ceux de Seekles [6] sur l'acide ortho-phtalaldéhydique.

La spectroscopie ultraviolette est précieuse pour l'étude de la tautomérie céto-lactolique et l'un de nous [7] a déterminé par cette méthode la structure véritable d'une série de composés de ce type tels que les acides ortho-phtalaldéhydique, phtalonique, opianique, etc.

Mais l'examen des substances à l'état solide est extrêmement difficile et la plupart du temps on ne peut étudier que des solutions.

Parmi ces méthodes physico-chimiques, la magnétochimie ne pourrait-elle pas donner des résultats intéressants ? Dès 1912, Pascal [8] écrivait à la suite d'un travail sur la tautomérie énol-cétone : « nous pensons avoir montré que l'analyse magnétochimique maniée avec circonspection, peut rendre quelques services dans la recherche de la constitution moléculaire au même titre que bien des méthodes physico-chimiques ».

L'étude que nous avons faite de la tautomérie céto-lactolique confirme à nouveau la magnétochimie dans son rôle précieux de réactif des structures moléculaires. Elle a sur presque toutes les autres méthodes l'avantage de ne pas modifier l'équilibre tautomérique car, on peut en effet étudier tous les corps quel que soit leur état physique à la température de l'expérience. D'autre part, l'édifice moléculaire de ces corps n'est vraisemblablement pas modifié par le champ magnétique car son action sur les molécules développe une énergie trés inférieure à celle mise en jeu dans les réactions chimiques.

Les susceptibilités moléculaires K_M sont mesurées avec la balance magnétique utilisée par Pascal. Elles sont calculées en utilisant la systématique qu'il a établie. Les mesures sont relatives, le corps de référence étant l'eau bi-distillée dont la susceptibilité spécifique est $-0,72.10^{-6}$. La susceptibilité de l'air est prise égale à $+0,029.10^{-6}$. La précision est généralement supérieure au centième, cependant pour certains corps difficiles à tasser, elle est de l'ordre de 2 pour 100.

La tautomérie céto-lactolique peut être décelée par cette méthode à cause des valeurs différentes de la susceptibilité atomique de l'oxygène suivant son mode de liaison. C'est ainsi qu'elle prend les valeurs

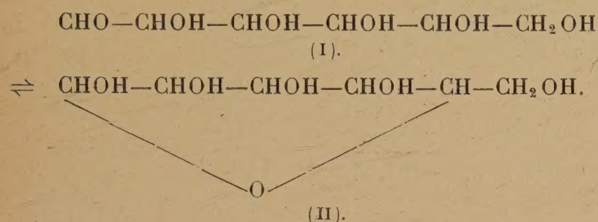
$-4,60.10^{-6}$, pour l'oxygène simplement lié;
$+1,72.10^{-6}$, pour l'oxygène doublement lié des aldéhydes et des cétones;
$-7,95.10^{-6}$, pour le groupe O_2 de la fonction acide.

La transformation chaîne-anneau dans laquelle un oxygène doublement lié d'un groupement aldéhyde ou cétone est transformé en oxygène simplement lié fait apparaître une exaltation du dia-magnétisme de $-(1,72 + 4,60) = -6,32.10^{-6}$. Il ne faudra pas oublier dans les calculs qui suivront, que les carbones quaternaires et tertiaires en α, β, etc.

d'une fonction oxygénée font intervenir des incréments particuliers. Ces incréments ne disparaissent que dans le cas d'une symétrie moléculaire. Les noyaux benzéniques d'autre part jouent au point de vue magnétique le rôle d'écran et seuls les carbones en α, d'une fonction oxygénée perturbent le magnétisme moléculaire.

Voici les résultats obtenus avec une série de substances pouvant présenter la tautomerie céto-lactolique.

1. *d.* GLUCOSE.

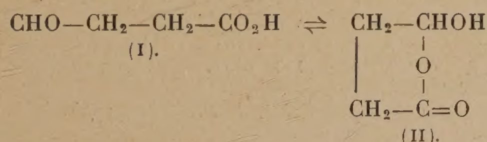


Résultats numériques

Forme I : $K_M = -92{,}4 . 10^{-6}$.
Forme II : $K_M = -98{,}8 . 10^{-6}$.
d. glucose : $K_M = -101{,}5 . 10^{-6}$.

Les chiffres montrent que le *d* glucose à l'état solide se trouve sous la forme oxylactonique ce qui est conforme aux résultats de son étude chimique et avec l'existence d'isomère isolables. Notons toutefois que dans l'état actuel de la magnéto-chimie, il n'est pas encore possible de savoir si le pont oxydique du glucose est furannique ou pyrannique. La chimie a d'ailleurs montré qu'il s'agissait d'un pont pyrannique. Nous poursuivons l'étude magnéto-chimique des sucres.

2. ACIDE β-FORMYL-PROPIONIQUE.



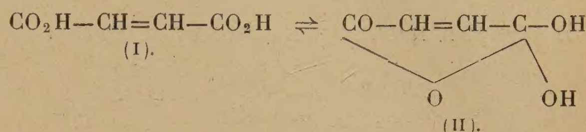
Résultats numériques.

Forme I : $K_M = -47{,}8 . 10^{-6}$.
Forme II : $K_M = -54{,}1 . 10^{-6}$.
Acide : $K_M = -55{,}3 . 10^{-6}$.

Cet acide a été préparé selon une technique nouvelle par M. Mentzer. Notons que la mesure de la susceptibilité magnétique doit être faite peu après la préparation de ce corps, car il subit avec le temps des altérations que l'on peut déceler magnétochimiquement comme le prouvent les résultats des mesures suivantes faites sur cet acide à environ 15 jours d'intervalle

$K_M = -58{,}2 . 10^{-6}$,
$K_M = -59{,}0 . 10^{-6}$
$K_M = -60{,}5 . 10^{-6}$.

3. ACIDE MALÉIQUE.

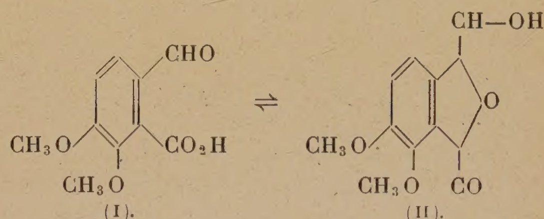


Résultats numériques :

Forme I : $K_M = -49{,}7 . 10^{-6}$.
Forme II : $K_M = -56{,}6 . 10^{-6}$.
Acide : $K_M = -50{,}8 . 10^{-6}$ (Pascal).
Acide : $K_M = -49{,}7 . 10^{-6}$ (Bathnagar-Mathur et Nevgi [9].

Contrairement aux résultats de Bjerrum, la magnéto-chimie assigne à l'acide maléique la structure normale, la structure oxy-lactonique admise par Anschütz et un grand nombre d'autres chimistes, semble donc inadmissible.

4. ACIDE OPIANIQUE.

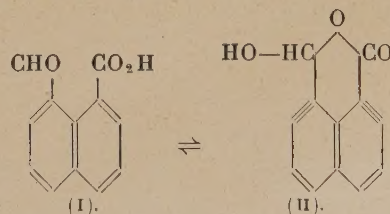


Résultats numériques.

Forme I : $K_M = -111{,}4 . 10^{-6}$.
Forme II : $K_M = -117{,}7 . 10^{-6}$.
Acide : $K_M = -111{,}5 . 10^{-6}$.

A l'état solide il est sous la forme aldéhyde qu'il garde d'ailleurs également en solution aqueuse.

5. ACIDE NAPHTALDÉHYDIQUE.

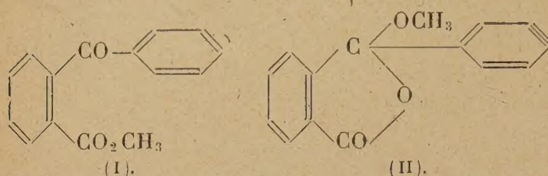


Résultats numériques.

Forme I : $K_M = -112{,}7 . 10^{-6}$.
Forme II : $K_M = -119{,}1 . 10^{-6}$.
Acide : $K_M = -117{,}6 . 10^{-6}$.

Cet acide possède la structure lactolique ce qui est confirmé par ses propriétés chimiques. Il ne réagit pas avec le réactif de Schiff par exemple. A notre connaissance c'est la première fois que la tautomérie de cet acide est étudiée. Ces résultats montrent que la formation d'un pont δ-oxydique est aussi facile que celle d'un pont γ.

6. Ortho-benzoyle-benzoate de méthyle.



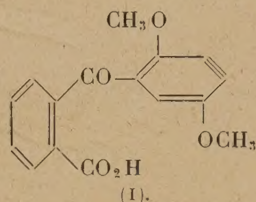
(I). (II).

Résultats numériques.

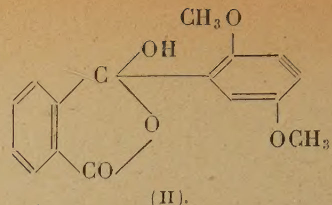
Forme I : $K_M = -138{,}9.10^{-6}$.
Forme II : $K_M = -145{,}2.10^{-6}$.
Sel : $K_M = -139{,}4.10^{-6}$.

Les mesures magnéto-chimiques confirment la structure cétonique normale de cet ester que l'étude chimique rendait déjà probable.

7. Acide 2'.5'.diméthoxy - ortho - benzoyl - benzoïque.



(I).



(II).

Nous allons donner pour cet acide un exemple de calcul

Forme I.		Forme II.	
16C......	— 96 .10⁻⁶	16C......	— 96 .10⁻⁶
14H......	— 41,02	14H......	— 41,02
O_2.......	— 7,95	O_2.......	— 7,95
2O......	— 9,20	3O......	— 13,8
12C_1.....	— 2,88	12C_1.....	— 2,88
O.........	+ 1,72	5λ_4^α......	— 7,75
5λ_4^α......	— 7,75	2(OCH_3).	+ 1,0
2(OCH_3).	+ 1,0		
	—162,08.10⁻⁶		—168,4.10⁻⁶

La mesure donne $-161{,}0.10^{-6}$. Cet acide n'existe donc que sous la forme normale. On remarquera que les substitutions méthoxylées ne semblent pas favoriser la formation du pont lactonique de cet acide.

Ces quelques exemples montrent que la magnétochimie utilisée avec circonspection peut être d'un grand secours pour l'étude de certaines structures tautomères au même titre que pour celle des structures mésomères comme nous l'avons montré précédemment [11].

Manuscrit reçu le 26 juin 1944.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Meyer-Jacobson : *Lehrbuch der Organischen Chemie* (2e édit.), I, **2**, p. 886, 910, 915, 927.
[2] *Liebig's Ann.*, **256**, p. 314.
[3] Wegscheider, *Monatsh. f. Chemie*, 1916, **37**, p. 220; 1095, **26**, p. 1231.
[4] *Zeitschr. physik. Chem.*, 1923, **106**, p. 219.
[5] *Monatsh. für Chem.*, 1904, **25**, p. 496 et suivantes.
[6] *Recueil des Tr. chim. des Pays-Bas*, 1924, **43**, p. 329.
[7] Buu-Hoï, *C. R.* 1939, **209**, p. 221 et 346; *C. R.*, 1941, **212**, p. 242; Buu-Hoi et P. Cagniant, *C. R.* 1941, **212**, p. 268 et 908.
[8] *Annales de Chimie*, 1910, 1912, 1913.
[9] *Z. f. Physik*, **69**, p. 373, 1931.
[10] *Liebig's Ann.*, 1887, **239**, p. 175.
[11] Buu-Hoï et Pacault, *J. de Physique*, 1945, **4**, p. 33-39.

Le Gérant : Maurice Blondin. 121837 Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1945.